АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ИНСТИТУТ НАУЧНОЙ ИНФОРМАЦИИ

# РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ

## ХИМИЯ

РЕФЕРАТЫ

33368—36655

*

№ 10 1957

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА

## СОДЕРЖАНИЕ



Адрес редакции: Москва Д-219, Балтийский пос., д. 42 Б

Рес

3336
(О
ma
(п
Пе
3336
к с
le
19
Пе
3337
ру
г у
ис
12
Би
3337
си
бо
пр
ла
пр
ни
XV
ме
(с
пр
Со
щ
В
М.
16
Би
3337
и
СС
Ис
Исп
сун
3337
(I
St
28
Ра
оче
про
3337

# РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ
# ХИМИЯ

"Chem. R 1957 no. 33368-36655"

ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР *В. В. Серпинский.* УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ *Е. А. Терентьева*
РУКОВОДИТЕЛИ СЕКТОРОВ: *Д. А. Бочвар, В. В. Кафаров, В. Л. Кретович, Д. Н. Курсанов, К. С. Топчиев*

**Рефераты 33368—36655** **№ 10** **25 мая 1957 г.**

Referativnyi zhurnal : Khimiia.


## ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

### МЕТОДОЛОГИЯ. ИСТОРИЯ. НАУЧНЫЕ УЧРЕЖДЕНИЯ И КОНФЕРЕНЦИИ ПРЕПОДАВАНИЕ. ВОПРОСЫ БИБЛИОГРАФИИ И НАУЧНОЙ ДОКУМЕНТАЦИИ

Редактор *Д. И. Тумаркин*

33368. **О классификации наук. Кедров Б. М.** (O klasyfikacji nauk. Kedrow B. M.), Studia i mater. dziejów nauki polsk. PAN, 1956, № 4, 5—31 (польск.; рез. англ.)
Перевод. См. РЖХим, 1955, 39405. Д. Т.

33369. **О научном методе А. М. Бутлерова. Быков Г. В.** (Despre metoda ştiinţifică a lui A. M. Butlerov. Bicov G. V.), An. Rom.-Sov. Ser. chim., 1956, 10, № 4, 100—110 (рум.)
Перевод. См. РЖХим, 1956, 49702. Д. Т.

33370. **Развитие атомистического учения в трудах русских химиков первой половины XIX века. Фигуровский Н. А., Куринной В. И.** Тр. Ин-та истории естествозн. и техн. АН СССР, 1956, 12, 12—21
Библ. 42 назв. Д. Т.

33371. **Из истории неорганического анализа в России до конца XVIII века. Сообщение 1. Приемы опробования веществ, применявшиеся в России в эпоху преобладающего кустарного производства (до начала XVIII века). Сообщение 2. Развитие в России приемов опробования веществ в период возникновения капиталистической мануфактуры (начало XVIII века). Сообщение 3. Возникновение научных методов анализа в Петербургской Академии наук (середина XVIII века). Сообщение 4. Состояние пробирного анализа в России в конце XVIII века. Сообщение 5. Методы анализа неорганических веществ в России конца XVIII века. Цюрупа М. Г.** В сб.: Методы анализа редких и цветн. металлов. М., МГУ, 1956, 117—127; 129—138; 139—151; 153—164; 165—175
Библ. 116 назв. Д. Т.

33372. **Водяные знаки русской бумаги. Участкина З. В.** Тр. Ин-та истории естествозн. и техн. АН СССР, 1956, 12, 312—337
Исторический очерк развития русских филиграней. Использованы архивные материалы. Приведены 14 рисунков и расшифровки 49 филиграней. Д. Т.

33373. **История железобетона в Польше. Нехай** (Początki żelbetu w Polsce. Nechay Jerzy), Studia i mattr. dziejów nauki polsk. PAN, 1956, № 4, 283—308 (польск.; рез. рус., англ.)
Раздел II статьи (стр. ориг. 284—288) — краткий очерк истории возникновения польской цементной пром-сти. Д. Т.

33374. **История Иноврецлавских содовых заводов. Пишингер** (Historia Inowrocławskich zakładow sodowych. Pischinger E.), Przem. Chem., 1954, 10, № 8, 381—387 (польск.)

33375. **Из истории стеаринново-олеинового и свечного производств в России. (Работы И. П. Илимова). Ключевич А. С.** Тр. Ин-та истории естествозн. и техн. АН СССР, 1956, 12, 338—352
Краткие историч. сведения о возникновении произ-ва и более подробное изложение усовершенствований, предложенных химиком И. П. Илимовым (1820—1891). Д. Т.

33376. **Прямое и косвенное значение открытия первой анилиновой краски 100 лет тому назад. Вицингер** (Die direkte und indirekte Bedeutung der Entdeckung des ersten Anilinfarbstoffes vor hundert Jahren. Wizinger R.), Textil-Rundschau, 1956, 11, № 12, 699—709 (нем.)

33377. **Андрей Снядецкий и виленская школа химиков. Капустинский А. Ф.,** Тр. Ин-та истории естествозн. и техн. АН СССР, 1956, 12, 22—39
Краткие биографич. сведения о Енджее Снядецком (1768—1838), бывшем в 1797—1822 гг. профессором химии в Виленском ун-те, и краткий очерк его научной деятельности; упоминаются его ученики: И. О Браун, В. В. Пеликан, Ф. А. Брауэль, Н. П. Вагнер, И. Ф. Вуттиг, Ф. О. Елачич, Г. Я. Лукашевский, М. П. Сахацкий, И. Фонберг, С. Зенович, Р. Г. Гейман, Я. Вольфганг, М. Павлович, Я. Очаповский, М. Очаповский, И. Домейко. Библ. 30 назв. См. также РЖХим, 1956, 67565, 67566. Д. Т.

33378. **Естественно-научные и философские взгляды Енджея Снядецкого. I. Енджей Снядецкий как естествоиспытатель. Шифман** (Przyrodnicze i filozoficzne poglądy Jędrzeja Śniadeckiego. I. Jędrzej Sniadecki jako przyrodnik. Szyfman Leon), Studia i mater. dziejów nauki polsk. PAN, 1956, № 4, 207—241 (польск.; рез. рус., англ.)
Отрывок из монографии. Д. Т.

33379. **Неопубликованный очерк истории химии Ф. И. Гизе. Зубов В. П.,** Тр. Ин-та истории естествозн. и техн. АН СССР, 1956, 12, 360—364
Приводится перевод (с латинского) части вводной лекции неизданного курса органич. химии Ф. И. Гизе (1781—1821). Рукопись хранится в библиотеке Тартуского ун-та. Д. Т.

33380. **О работах Р. И. Германа в области химии и минералогии редких металлов. Либман Э. П.**

Тр. Ин-та истории естествозн. и техн. АН СССР, 1956, № 12, 40—54

Р. И. Герман (1805—1879) — член-корр. Петербургской АН. Библ. 41 назв. Д. Т.

33381. **Дмитрий Иванович Менделеев. Балезин С. А.** Химия в школе, 1957, № 1, 16—26

33382. **О работах Д. И. Менделеева в области атомно-молекулярной теории в период 1856—1859 гг. Щукарев С. А., Добротин Р. Б.** Тр. Ин-та истории естествозн. и техн. АН СССР, 1956, **12**, 3—11

33383. **Схематическая карта путешествий Д. И. Менделеева. Григориади П. К.** Химия в школе, 1957, № 1, 26—34

33384. **Участие Д. И. Менделеева в экспертизах о самовозгорании пряжи и шелка. Крылов И., Дулов А.** Пожарное дело, 1957, № 1, 8—9

33385. **Московская речь о Бутлерове. (Под ред. и с примеч. Ю. С. Мусабекова). Марковников В. В.** Тр. Ин-та истории естествозн. и техн. АН СССР, 1956, **12**, 135—181

Публикуется статья Марковникова под указанным названием, обнаруженная в виде рукописи в архиве И. А. Каблукова. Частично содержание статьи было напечатано под названием «Воспоминания и черты из жизни и деятельности А. М. Бутлерова» в XIX томе Ж. Русского хим. об-ва (1887). Д. Т.

33386. **Александр Михайлович Бутлеров в частной и домашней жизни. (По личным воспоминаниям). Глинка С. Ф.** Тр. Ин-та истории естествозн. и техн. АН СССР, 1956, **12**, 182—199

Сергей Федорович Глинка — проф. Московск. ун-та — был знаком с Бутлеровым с 1873 г. В предисловии акад. А. Е. Арбузова указывается, что статья получена им от автора в 1928 г. Д. Т.

33387. **Из неопубликованных писем А. Л. Потылицына. Соловьев Ю. И.** Тр. Ин-та истории естествозн. и техн. АН СССР, 1956, **12**, 365—370

Приводятся выдержки из писем А. Л. Потылицына (1845—1905) к Е. Е. Вагнеру (из Франции, 1876—1878 г. Архив АН СССР). См. также РЖХим, 1956, 21546. Д. Т.

33388. **К истории открытия каталитического действия галогенидов алюминия. Пиотровский К. Б.** Тр. Ин-та истории естествозн. и техн. АН СССР, 1956, **12**, 246—257

Рассматривается (с привлечением архивных материалов) вопрос о приоритете Г. Г. Густавсона, Ш. Фриделя и Дж. М. Крафтса в открытии р-ции Фриделя — Крафтса. Отмечается, что датой открытия Густавсоном р-ции полимеризации непредельных соединений под действием галогенидов Al следует считать 1878 г., а не 1884 г. Д. Т.

33389. **Очерк жизни и деятельности Александра Никифоровича Попова. Быков Г. В.** Тр. Ин-та истории естествозн. и техн. АН СССР, 1956, **12**, 200—245

А. Н. Попов (1840—1881), химик-органик, проф. Варшавского ун-та (с 1869 г.). Использованы архивные материалы. Библ. 109 назв. Приведена библиография научных трудов А. Н. Попова. См. также РЖХим, 1955, 36546. Д. Т.

33390. **Д. Н. Абашев и его работы в области учения о растворах. Киппис А. Я.** Тр. Ин-та истории естествозн. и техн. АН СССР, 1956, **12**, 55—72

Краткий очерк жизни и деятельности Д. Н. Абашева (1829—1880), проф. агрономич. химии Новороссийского ун-та (Одесса). Подробнее рассмотрены исследования в области р-ров. Библ. 73 назв. Д. Т.

33391. **О неизвестных письмах Ю. Либиха к П. А. Ильенкову. Лукьянов П. М.** Тр. Ин-та истории естествозн. и техн. АН СССР, 1956, **12**, 353—359

Излагается содержание 6 писем (1861—1871 гг.), хранящихся в мемориальном музее им. Тимирязева в Москве. Д. Т.

33392. **Ф. М. Флавицкий и его работы по химии углеводородов. Мусабеков Ю. С.** Тр. Ин-та истории естествозн. и техн. АН СССР, 1956, **12**, 258—284

Использованы архивные материалы. Библ. 37 назв. Д. Т.

33393. **Богуслав Браунер. Штерба-Бём, Гейровский** (Bohuslav Brauner. Štěrba-Böhm Jan St., Heyrovský J.), Chem. listy, 1955, **49**, № 6, 789—801 (чеш.)

Некролог, читанный в 1935 г. (Штерба-Бём). О связях Б. Браунера с Д. И. Менделеевым (Гейровский). См. также РЖХим, 1956, 8923—8928. L. Matoušek

33394. **Воспоминания о профессоре Богуславе Браунере. Гейровский, Швагр, Кршепелка, Немец** (Vzpomínky na profesora Bohuslava Braunera. Heyrovský J., Šzagr T., Křpelka J. H., Němec B.), Chem. listy, 1955, **49**, № 6, 802—813 (чеш.)

33395. **Первая лекция Богуслава Браунера.** (První přednáška Bohuslava Braunera.), Chem. listy, 1955, **49**, № 6, 944—948 (чеш.)

Лекция о Гей-Люссаке, прочитанная 17 декабря 1876 г. в Об-ве чешских химиков. L. Matoušek

33396. **Профессор Б. М. Дас. Некролог.**— (Obituary. Prof. B. M. Das (1886—1956).— Current Sci., 1956, **25**, № 11, 352 (англ.)

См. также РЖХим, 1957, 21843.

33397. **Евгений Степанович Пржевальский.** —Завод. лаборатория, 1956, **22**, № 12, 1510—1511.

Некролог. См. также РЖХим, 1957, 25643. Д. Т.

33398. **60-летие Хольгера Йёргенсена. Лундин** (Holger Jörgensen 60 år Lundin Harry), Svensk kem. tidskr., 1956, **68**, № 12, 628 (швед.)

Х. Йёргенсен (род. 1896) — проф. технич. биохимии Датского Высшего технич. уч-ща. Д. Т.

33399. **70-летие Эрнста Терреса. Хаммерих** (Ernst Terres zum 70. Geburtstag. Hammerich Theodor), Brennstoff-Chomie, 1957, **38**, № 1—2, 1 (нем.)

Э. Террес (род. 1887) — проф. технологии топлива Высшего технич. уч-ща в Карлсруэ, редактор журнала Brennstoff-Chemie. Д. Т.

33400. **Семидесятилетие профессора Г. С. Инихова.**— Молочн. пром-сть, 1957, № 1, 20—21

Г. С. Инихов (род. 1886) — исследователь в области химии и биохимии молока и молочных продуктов, проф. Московского технологич. ин-та мясной и молочной пром-сти. Д. Т.

33401. **Нобелевская премия по химии. Томмила** (Kemian Nobelin-palkinto. Tommila Eero), Suomen kem., 1956, **29**, № 12, A297—A301 (фин.)

О лауреатах премии за 1956 г. С. Н. Хиншелвуде и Н. А. Семенове. Д. Т.

33402. **Нобелевские премии по химии за 1956 г. Силлен** (1956 ars nobelpris i kemi. Sillén Lars Cunnar), Svensk kem. tidskr., 1956, **68**, № 12, 621—627 (швед.)

33403. **Из истории химического отделения Тартуского государственного университета. Ряго Н. Я.** Тр. Ин-та истории естествозн. и техн. АН СССР, 1956, **12**, 105—134

Исторический очерк (с основания Дерптского ун-та в 1802 г. до нашего времени). Библ. 76 назв. Д. Т.

33404. **Двадцать пять лет Центрального научно-исследовательского института целлюлозной и бумажной промышленности. Пузырев С. А.** Научн. тр. Центр. н.-и. ин-т целлюлозн. и бум. пром-сти, 1956, вып. 41, 3—10

33405. **Отчет о деятельности Научного общества им. Макса Планка за период 1 апреля 1954 г.—**

**31 марта 1956 г.** — (Tätigkeitsbericht der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e. V. für die Zeit vom 1. 4. 1954 bis 31.3.1956.—), Naturwissenschaften, 1956, **43**, № 24, 545—580 (нем.)

Сведения о работе исследовательских ин-тов (ИИ) общества, в том числе: Ин-та биохимии; Ин-та химии; ИИ железа; ИИ белка и кожи; Гмелинского ин-та неорганич. химии и смежных областей; Ин-та им. Фрица Габера; Ин-та приборостроения; ИИ угля; Ин-та медицинских исследований (Гейдельберг, Ин-т химии); Медицинского ИИ (Гёттинген, Биохимич. отделение, Лаборатория по радиоизотопам, Фармакологич. отделение); Ин-та физ. химии; Германского ИИ психиатрии (Клинич. ин-т — Биохимич. отделение, Ин-т химии клетки); ИИ силикатов; ИИ спектроскопии; ИИ вирусов (Биохимич. отделение). Предыдущий отчет см. РЖХим, 1956, 77207. Д. Т.

33406. **Канадский национальный исследовательский совет. Отчеты научных лабораторий. Отчеты технических лабораторий.**— (The National Research Council of Canada. Reports of the science laboratories. Reports of the engineering laboratories.—), Nat Res. Council Rev., 1955, № 3678, 39—107; 109—164 (англ.)

Отчеты о деятельности за 1954 г.: а) научных лабораторий (Л), в том числе: Отделения прикладной биологии (секции: химии пищевых продуктов; техническая; микробиологии пищевых продуктов; ферментации и энзимологии; химии углеводов и жиров; биологич. макромолекул); Л приморских районов (секции: химии; физики и химии металлургич. процессов); Л степных районов (секции: микробиологии и энзимохимии; химии растительных продуктов; техническая); Отделения прикладной химии; Отделения чистой химии; б) технич. Л, в том числе Л по топливу и смазочными материалам (стр. ориг. 141—142). Д. Т.

33407. **Новое содержание курса химии в высшей школе. Хаяси** (高等學校化 學の 新しい內容. 林太郎), 化學と工業, Кагаку то когё, Chem. and Chem. Ind., 1955, 8, № 10, 428—431 (япон.)

33408. **Руководство работами по органическому анализу на старшем курсе колледжа. Хата, Мори, Ватанабэ** (大學傳門課 程における有機實驗指導・畑一夫, 毛利 毅, 渡邊 健一), 化學と 工業, Кагаку то когё, Chem. and Chem. Ind., 1955, 8, № 10, 432—435 (япон.)

33409. **Развитие активного мышления на уроках химии.**— (在化學課中怎樣啓發學生的積極思維), 化學通報, Хуасюэ тунбао, 1956, № 12, 53—57 (кит.)
Методическая статья. Д. Т.

33410. **Обеспечение систематических и твердых знаний по химии у учащихся. Чжан Си-цянь** (怎樣使學生获得系統的鞏固的化 學知識. 張希謙), 化學通報, Хуасюэ тунбао, 1956, № 12, 45—50 (кит.)
Методическая статья. Д. Т.

33411. **Закрепление пройденного материала в преподавании химии. Чжоу Цун-би** (我怎樣在化學教學中貫徹鞏固 性原則. 周從 弼), 化學通報, Хуасюэ тунбао, 1956, № 12, 57—59 (кит.)
Методическая статья на основе педагогич. опыта автора. Д. Т.

33412. **Систематическое закрепление знаний учащихся на уроках химии. Чжан Чжэнь-ци** (如何通過課堂教學系統地鞏固學生知識. 張振麒), 化學通報, Хуасюэ тунбао, 1956, № 12, 59—61 (кит.)
Методическая статья. Д. Т.

33413. **Увязывание теории с практикой в процессе преподавания химии. Сюй Го-минь** (關於化學教學中"論聯系實際"的問 . 徐國敏), 化學通報, Хуасюэ тунбао, 1956, № 12, 29—35 (кит.)
Методическая статья. Д. Т.

33414. **Элементы политехнического обучения в уроке по теме «Выплавка железа из руды». Чжан Кэ-цюань** (過通"由礦石煉鉄"這一課的教學我如何貫徹基本生 產技術 教育的. 張可銓), 化學 通報, Хуасюэ тунбао, 1956, № 12, 42—45 (кит.)
Методическая статья на основе педагогич. опыта автора. Д. Т.

33415. **Политехническое обучение в процессе преподавания химии. Ли Цзянь-цин** (我在高中化學教學中是怎樣进行綜合技術教育的. 李劍青), 化學通報. Хуасюэ тунбао, 1956, № 12, 57—59 (кит.)
Методическая статья на основе педагогич. опыта автора. Д. Т.

33416. **К методике обучения решению расчетных задач по химии. Плетнер Ю. В.** Химия в школе, 1957, № 1, 35—44

33417. **Применение «диагональной схемы» при расчетах по химии. Кульман Р. А.** Химия в школе, 1957, № 1, 45—48. Методическая статья. Д. Т.

33418. **Целенаправленность демонстрационных опытов в преподавании химии. Дуань Вэнь-юань** (化學教學中演示實驗的目的性 . 段文淵), 化學通報, Хуасюэ тунбао, 1956, № 12, 27—29 (кит.)
Методическая статья. Д. Т.

33419. **Производственная практика учащихся X класса. Степанова И. С.** Химия в школе, 1957, № 1, 66—69

Из опыта проведения практики в хим. лаборатории трансформаторного завода по теме «Защита металлов от коррозии путем хим. и электрохим. обработки». Д. Т.

33420. **Об экзаменах по химии в X классе. Егоркин В. Ф.** Химия в школе, 1957, № 1, 49—51

Методическая статья (в связи с сокращением количества экзаменов в школах с 1956/57 уч. года). Д. Т.

33421. **Соляная кислота — хлор — поваренная соль. Фрие** (Salzsäure — Chlor — Kochsalz. Fries Eberhard), Chem. Schule, 1956, 3, № 7, 328—331 (нем.)

Приводится обоснование последовательности изучения указанных в-в в школьном курсе химии. М. Селиванов

33422. **Электролизер с угольной перегородкой. Вовк З. К., Иванченко А. С.** Химия в школе, 1957, № 1, 63—64

Схема и описание прибора; указания к проведению опытов. Д. Т.

33423. **Некоторые опыты по растворам. Логинов А. Е.** Химия в школе, 1957, № 1, 58—61

Методические и практические указания применительно к изучению темы в VII классе. Д. Т.

33424. **Простые опыты по применению электролиза в технике. Турышев И. К.** Химия в школе, 1957, № 1, 55—57

Описаны школьные демонстрационные опыты: получение металлов, хромирование, никелирование, цинкование, оксидирование Al и его сплавов, полирование металлов, гравировка, травление. Д. Т.

33425. **Прибор для получения равномерного тока ацетилена. Блинчиков В. А.** Химия в школе, 1957, № 1, 61—63

Описание прибора и указания к проведению демонстрационного опыта. Д. Т.

33426. **Поверхностное беспламенное горение. Федосеев П. Н., Лагошная Р. М.** Химия в школе, 1957, № 1, 12—15

Популярное изложение сведений о процессе и указания к демонстрационным опытам. Д. Т.

33427. **Наглядность в преподавании темы «Гидрирование масел». Чжоу Юань-Фан** (通過"油類氫化"一節課我是怎樣进行直觀教學的. 周遠芳), 化學通報 Хуасюэ тунбао: 1956, № 12, 25—26 (кит.)

Методическая статья на основе педагогич. опыта автора. Д. Т.

33428. **Изучение темы «Серная кислота» в X классе с помощью лабораторного практикума. Росса** (Die Behandlung der Schwefelsäure im zehnten Schuljahr mit Hilfe von Schülerübungen. Rossa Eberhard), Chem. Schule, 1956, 3, № 7, 321—326 (нем.)

Методические указания и описание опытов. М. Селиванов

33429. **К вопросу о проведении лабораторных занятий в школе. Остервальд** (Zur Durchführung von Schülerübungen. Osterwald Rolf), Chem. Schule, 1956, 3, № 5, 232—237 (нем.)

Темы занятий для IX—XII классов, пример инструктивной карточки по теме «Электрохимия металлов», подробные правила ведения работ. М. Селиванов

33430. **Получение в твердом виде аммонийных удобрений. Здančук Г. А.** Химия в школе, 1957, № 1, 64—65

Описаны два опыта: демонстрационный и для школьного лабораторного практикума. Д. Т.

33431. **Школьные опыты по теме «Аминопласты». Фирих** (Schulversuche zum Thema Aminoplaste. Vierich Horst), Chem. Schule, 1956, 3, № 5, 228—230 (нем.)

Теоретические основы и описание школьных опытов конденсации формальдегида и мочевины (получение аминопластика, клея, изоляционного пенопластика). М. Селиванов

33432. **Простой опыт для демонстрации подвижности ионов. Енникке** (Einfacher Versuch zur Demonstration der Ionenwanderung. Jennicke Ernst-Hartmut), Chem. Schule, 1956, 3, № 5, 231—232 (нем.)

В U-образную трубку наливают до половины водопроводную воду жесткостью ~7°, бросают кристаллик $KMnO_4$. После образования в нижней части трубки красно-фиолетовой окраски опускают на глубину 15 *мм* угольные электроды и включают постоянный ток (100 *в*). Наблюдается появление окраски у анода. М. Селиванов

33433. **Синтетические инсектициды. Розенкранц** (Synthetische Insektizide. Ein Überblick über wichtige chemische Schädlingsbekämpfungsmittel. Rosenkranz Werner), Chem. Schule, 1956, 3, № 5, 207—221 (нем.)

Обзор (значение для народного хозяйства; объем понятия; развитие контактных ядов; методы синтеза ДДТ и его аналогов, ГХЦГ, фосфорорганич. соединений). Приведены методики лабораторного получения ДДТ, ГХЦГ, гексаэтилтетрафосфата и проведения биологич. пробы на инсектициды. М. Селиванов

33434. **Электролиз соляной кислоты. Краузе** (Zur Elektrolyse von Salzsäure. Krause Konrad), Chem. Schule, 1956, 3, № 7, 327—328 (нем.)

Получающийся при электролизе хлор собирают над насыщенным р-ром NaCl, устраняя этим ошибку из-за неодинаковой растворимости газов в воде. Описание прибора и опыта. М. Селиванов

33435. **Конференция на тему «Стекло». Андросова В. Г.** Химия в школе, 1957, № 1, 69—71

Из опыта работы хим. кружка учащихся X класса. Д. Т.

33436. **Экскурсия на известковый завод. Надиров Н. К.** Химия в школе, 1957, № 1, 71—72

Методическая статья. Д. Т.

33437. **Использование природного газа для опытов по химии. Ключников Н. Г., Борисовская Н. Б.** Химия в школе, 1957, № 1, 52—55

Описаны опыты: получение металлов и окислов; хлорирование метана; окисление метана. Д. Т.

---

33438 К. **Руководство по микрохимическим методам. Ред. Хехт, Цахерль. Том I. Часть 1. Препаративные микрометоды в органической химии. Либ, Шёнингер. Микроскопические методы. Кофлер, Кофлер** (Handbuch der mikrochemischen Methoden. Hrsg Hecht Friedrich, Zacherl Michael K. Bd. I, T. I. Präparative Mikromethoden in der organischen Chemie. Lieb H., Schöninger W.— Mikroskopische Methoden. Kofler L., Kofler A. Wien, Springer, 1954, 236 S., ill.) (нем.)

33439 К. **Руководство по микрохимическим методам. Ред. Хехт, Цахерль. Том II. Применение радиоактивности в микрохимии.** (Handbuch der mikrochemischen Methoden. Hrsg. Hecht Friedrich, Zacherl Michael K. Bd. 2. Verwendung der Radioaktivität in der Mikrochemie. Wien, Springer, 1955, 423 S., ill.) (нем.)

33440 К. **Словарь американских химических торговых названий и синонимов. Изд. 2-е, испр. и расшир. Хейнс** (Chemical trade names and commercial synonyms; A dictionary of Amer. usage. 2d ed. rev. and enlarg. Haynes Williams. Van Nostrand; London, Macmillan, 1955, 466 pp., 8 doll., 60 sh.) (англ.)

33441 К. **Очерк развития химии в древности. Нучич** (Oris razvoja kemije v starem veku. Nučič Črtomir. Ljubljana, Državna založba Slovenije, 1956, 192 str., il.). (словен.)

33442 К. **К истории технологии и алхимии. Ганценмюллер** (Beiträge zur Geschichte der Technologie und der Alchemie. Ganzenmüller W. Weinheim, Verl. Chemie, 1956, 389 S., 29.—DM), (нем.)

33443 К. **Эволюция понятия элемента в химии. Кедров Б. М.**, М., Акад. пед. наук. РСФСР, 1956, 360 стр., илл., 13 р. 20 к.

33444 К. **Химия на службе человека. Изд. 2-е, испр. и дополн. Дембский** (Chemia na usługach człowieka. Wyd. 2 popr. i uzupełn. Dębski Jan. Warszawa, 1956, 196 s., il., 10.30 zł.) (польск.)

33445 К. **Химия в действии. Изд. 3-е. Ролинс, Страбл** (Chemistry in action, 3rd ed. Rawlins George Mimms, Struble A. H. Heath, 1956, 591 pp., ill., 4.40 doll.) (англ.)

33446 К. **Практическая химия для всех. Изд. 2-е, перераб. и испр. Александрович, Бёйт, Бялек** и др. (Chemia praktyczna dla wszystkich. Praca zbiorowa. Wyd. 2. zmien. i popr. Aleksandrowicz Franciszek, Beuth Bohdan, Białek Jerzy et al. Warszawa, Państw. Wydawn. Techn., 1956, 430 s., il., 35.50 zł.) (польск.)

33447 К. **Основы современной химии. Изд. 11-е. Деларюэлль, Клас** (Beginselen der moderne chemie. 11 druk. Delaruelle André, Claes Amata Ida. Antwerpen — Amsterdam, Uitg. Standaard-Boekh., 1956, ill., 445 blz. 135 fr.) (флам.)

33448 К. **Основы химии. Изд. 8-е. Ро** (Principles of chemistry. 8th et. Roe Joseph Hyram. Mosby, 1956, 480 pp., ill., 4.50 doll.), (англ.)

33449 К. **Вводный курс химии. Ниц** (Introductory chemistry. Nitz Otto William [Julius]. Princeton, N. J., Van Nostrand; London, Macmillan, 1956, viii, 520 pp., ill., 42 sh.) (англ.)

33450 К. **Краткий учебник химии. Изд. 2-е. Деларюэлль, Клас** (Beknopte leerboek der chemie. 2 druk. Delaruelle André, Claes Amata Ida. Antwerpen — Brussel — Gent — Leu-

ven — Leopoldstad, Uig. Standaard-Boekh., 1956, ill., 272 blz., 75 fr.) (флам.)

33451 К. **Общая химия для колледжей. Изд. 5-е.** Ред. **Гопкинс, Бейлер** (General chemistry for colleges. 5sh. ed. Hopkins B. Smith, Bailar J. C. Heath, 1956, 701 pp., ill., 6 doll.) (англ.)

33452 К. **Практические работы и семинарские занятия по курсу общей химии. Новосельский В. А.** Молотов, Книгоиздат, 1956, 119 стр.

33453 К. **Основы фармацевтической и медицинской химии. Часть I. Общая и неорганическая химия. Изд. 3-е, перераб. и расшир. Розенмунд, Фогт** (Grundzüge der pharmazeutischen und medizinischen Chemie. Teil 1. Allgemeine und anorganische Chemie. 3. neubearb. erw. Aufl. Rosenmund Karl W., Vogt Hans. Dresden — Leipzig, Th. Steinkopff, 1956, VII, 212 S., ill., 14.50 DM) (нем.)

33454 К. **Химический практикум для студентов медицинских и стоматологических учебных заведений. Изд. 4-е. Трпинац** (Hemiski praktikum za studente medicine i stomatologije. 4. izd. Trpinac Pavle. Beograd, «Naučna knjiga», 1956, V, 414 str., il.) (сербо-хорв.)

33455 К. **Химия. Учебник для I курса машиностроительных, электротехнических, сельскохозяйственных, экономических и текстильных техникумов. Часть I. Кожухаров, Бонев** (Химия. Учебник за I курс на техникумите по машиностроене, електротехника и на селскостоп., икон. и текстилните техникуми. Ч. I. Кожухаров М., Бонев В. София, Нар. просв., 1956, 244 стр., ил., 7.90 лв.) (болг.)

33456 К. **Учебник химии для профессиональных сельскохозяйственных школ. Лютке** (Lehrbuch der Chemie für die Fachschulen für Landwirtschaft. Lüthke. Berlin, Dtsch Bauernverl., 1956, XV, 304 S., ill., 8.60 DM) (нем.)

33457 К. **Неорганическая химия с технологией. Для I класса средних экономических школ. Изд. 2-е. Микиель** (Неорганска хемиjа са технологиjом за I разред економских средњих школа. 2. изд. Микиjељ Ђуро. Нолит. 1956, 206 стр., ил.) (сербо-хорв.)

33458 К. **Органическая химия и технология для II класса средних экономических школ. Изд. 2-е, доп. Попович** (Органска хемиjа и технологиjа за II разред економске средње школе. 2 доп. изд. Поповић А. Београд, Научна књига., 1956, 124 стр., ил.) (сербо-хорв.)

33459 К. **Органическая химия для рабочих-химиков. Изд. 2-е, перераб. Кальтофен** (Organische Chemie für Chemiefacharbeiter. 2. bearb. Aufl. Kaltofen Rolf. Berlin, «Volk und Wissen», 1956, 344 S., 5.20 DM) (нем.)

33460 К. **Домашние задания по физике и химии. Методическое руководство.** (Teme pentru acasă la fizică şi chimie Indrumări metodice. Bucureşti, Ed. de stat didact. şi ped., 1956, 86 p., il., 1,80 lei) (рум.)

33461 К. **Библиография по химии для учителей общеобразовательных школ. 1953 г. Эйхштедт, Гротова** (Bibliografia chemii do użytku nauczycieli szkół ogólnokształcących. Rok 1953. Oprac. Eichstaedt Ignacy, Grotowa Zofia. Poznań, Pedagog. Bibliot. Wojew., 1956, 115, 1 nlb. s.) (польск.)

33462 К. **Школьный курс общей химии. Клайнс, Вильямс** (General school chemistry. Clynes Solomon, Williams D. J. W. English Univs, 1956, 632 pp., ill., 12 sh, 6 d) (англ.)

33463 К. **Химия. Учебник для VII класса общеобразовательной школы. Попова, Петканчин, Желязова.** (Химия. Учебник за 7 кл. на общеобраз. у-ща. Попова Е., Петканчин З., Желязова Р., София, Нар. просв., 1956, 116 стр., ил., 2.20 лв.) (болг.)

33464 К. **Неорганическая химия. Учебник для VII класса. Перев. с рум.** (Неорганска хемиjа. Уџбеник за VII разред. Прев. с рум. Букурешт, Држав. изд. пред. дидакт. и педаг. лит., 1956, 186 стр., ил., 2,50 леи) (сербо-хорв.)

33465 К. **Общая и неорганическая химия для старших классов гимназии. Часть II. Изд. 3-е, испр. Матиевич, Кеслер** (Opća i anorganska kemija za više razrede gimnazije. II. dio. 3. popr. izd. Matijević Egon, Kesler Mirko. Zagreb, «Školska knjiga», 1956, 262 str., il.) (сербо-хорв.)

33466 К. **Неорганическая химия. Том I. Герак. Перев. со словенского.** (Szervetlen vegytan. I. kötet. Herak Janko. Ford. slovenból. Noviszád, «Testvériség — Egység», 1956, 200 l., ill.) (венг.)

33467 К. **Общая и неорганическая химия для старших классов средней школы. Часть I. Изд. 4-е Герак** (Opća i anorganska kemija za više razrede srednjih škola. I. dio. 4. izd. Herak Janko. Zagreb, «Školska knjiga», 1956, 238 str., il.) (сербо-хорв.)

33468 К. **Химия. Учебник для VIII—X классов.** (Vegytan. Tankönyv a VIII—X. osztaly számára. Bukarest, Állami Tanúgyi és Pedagogiai Könyvkiadó, 1956, 544 l., il., 10,30 lei) (венг.)

33469 К. **Органическая химия для VIII класса гимназии. Крайчинович** (Органска хемиjа за VIII разред гимназиjе. Крajчиновић Матиjа. Београд, Научна књига, 1956, VII, 187 стр., ил.) (сербо-хорв.)

---

**См. также:** Новые минералы 34182. Классификация: иониты 34102; угли 35285. Терминология: керамика 35094. Номенклатура: ферменты 10513Бх, 10514Бх. Стандартизация: коксохим. пром-сть 35310. История: хроматография 34656; произ-во $H_2SO_4$ 34889. Институты; переработка угля 35286; газовая пром-сть 35287; нефть и нефтепереработка 35361, 35435; консервная пром-сть 36289; технология кожи 36439; химия брожения 10725Бх. Ассоциации: кристаллография 33642. Конференции: люминесценция 33715, 33716; полупроводники 33716; реакц. способность твердых тел 34017; электрохимия 34055; керамика 35093; синтет. волокна 36104; биохимия 10354Бх, 10355Бх; фармакология 10354Бх. Уч. лит-ра: аналитич. химия 10458Бх; коксование 35350; фармац. химия 35682, 35683; химия красителей 35574, 35575; биологич. химия 10459Бх. Справочные издания: коксохимия 35349

## НОВЫЕ ЖУРНАЛЫ

33470. **Annales d'histochimie. Organe officiel da la Sociéte française d'histochimie. Анналы гистохимии. Официальный орган Французского гистохимического общества)** Paris.

Выходит ежеквартально с 1956 г. Подписная цена на год 2300 фр. (Сокращенное название в РЖ — Ann. histochim.). Д. Т.

# ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

## ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

Редактор *А. Б. Нейдинг*

33471. **Физическая химия. Кубо** (物理化學. 久保昌二), 化學, Кагаку, Chemistry (Japan), 1956, **11**, № 9, 11—13 (япон.)
Обзор за 1955 год. 10 назв. В. Ш.

33472. **Применение метода наименьших квадратов к семействам прямых линий. Эргюн** (Application of the principle of least squares to families of straight lines. Ergun Sabri), Industr. and Engng Chem., 1956, **48**, № 11, 2063—2068 (англ.)

33473. **Проблемы комбинаторики, возникающие в связи со статистической механикой доменов и молекул полимеров типа каучука. Темперли** (Combinatorial problems suggested by the statistical mechanics of domains and of rubber-like molecules. Temperley H. N. V.), Phys. Rev., 1956, **103**, № 1, 1—16 (англ.)

## АТОМНОЕ ЯДРО

Редактор *Г. А. Соколик*

33474. **Деление ядер с точки зрения коллективной модели ядра. II. Вёсте** (Kernspaltung im Kollektivmodell. (II). Woeste K.), Z. Phys., 1955, **143**, № 1, 31—43 (нем.)
Деление ядер рассматривается с точки зрения коллективной модели, комбинирующей одночастичную и капельную модели ядра. Показано, что вклад одночастичной модели играет в коллективной модели решающую роль. Индуцированный распад ядер в окрестности U является резонансным эффектом для малых энергий возбуждения. Объяснено постоянство пороговых энергий, следующее из экспериментов по нейтронному и фотораспаду. Рассмотрен распад $Th^{232}$, $Pa^{231}$, $U^{234}$. Часть I см. РЖХим, 1957, 25701.
Резюме автора

33475. **Квадрупольные моменты ядер с нечетным *A*. Перкс** (The quadrupole moments of odd *A*. nuclei. Perks M. A.), Proc. Phys. Soc., 1955, **A68**, № 11, 1083—1085 (англ.)
Как было показано ранее (РЖФиз, 1955, 24059), магнитные моменты ядер, вычисленные в рамках оболочечной модели, наиболее хорошо согласуются с опытом, если при расчете учтено межконфигурационное взаимодействие в ядре. В настоящей работе показано, что учет перемешивания конфигураций при вычислении квадрупольных моментов не приводит к лучшему согласию с опытом. При расчетах использовался в точности тот же метод вычислений, что и в цитированной работе. А. Б.

33476. **Магнитные моменты нечетно-нечетных ядер. Кейн** (The magnetic moments of odd — odd nuclei. Caine C. A.), Proc. Phys. Soc., 1956, **A69**, № 8, 635—639 (англ.)
В работе дается метод, позволяющий вычислять магнитные моменты нечетно-нечетных ядер.
Г. Соколик

33477. **Порядок и беспорядок в атомных ядрах. Эли** (Ordre et désordre dans les noyaux atomiques. Hely J.-L.), Métaux (corros.-inds.), 1955, **30**, № 362, 391—396 (франц.)
Рассматриваются аномалии, нарушающие классификацию атомных ядер. Р. Ф.

33478. **Регистрация ядерных частиц. Выбор детектора. Бенуа, Кёхлин** (La détection des particules nucléaires. Choix du détecteur approprié. Benoit A., Koechlin Y.), Onde électr., 1955, **35**, № 344, 955—973 (франц.; рез. англ.)
Обзор. Библ. 19 назв. Г. С.

33479. **Захватное γ-излучение и нейтроны при бомбардировке $C^{14}$ протонами. Бартоломью, Браун, Гов, Литерленд, Пол** (Capture radiation and neutrons from the bombardment of $C^{14}$ with protons. Bartholomew G. A., Brown F., Gove H. E., Litherland A. E., Paul E. B.), Canad. J. Phys., 1955, **33**, № 8, 441—456 (англ.)
Измерены выход и угловые распределения γ-квантов, соответствующих переходу в основное состояние, и нейтронов при бомбардировке $C^{14}$ протонами 0,2—2,5 *Мэв*. γ-Излучение регистрировалось сцинтилляционным спектрометром с кристаллом NaJ(Tl); нейтроны детектировались счетчиками с $B^{10}F_3$ в парафине. Широкий резонанс при $E_p$ 1,50 *Мэв*, по-видимому, соответствует одночастичному протонному уровню со спином $^1/_2+$ и изотопич. спином $^3/_2$. Отмечена интерференция этого состояния с состоянием, соответствующим резонансу при $E_p$ 1,31 *Мэв*. Оба состояния имеют одинаковые спины и четности. Ряд уровней, появляющихся в р-ции $C^{14}(p,\gamma)N^{15}$, был ранее известен из р-ции $N^{14}(d,p)N^{15}$. Радиационный захват и рассеяние тепловых нейтронов $N^{14}$, по-видимому, связаны также с уровнем $N^{15}$ при 10,458 *Мэв*, который не проявляется в р-ции $C^{14}(p,\gamma)$, но известен из р-ции $N^{14}(d,p)N^{15}$. А. М.

33480. **Об уменьшении коэффициента *K*-конверсии переходов *M*1. Мак-Гауан, Стелсон** (Evidence for reduction of *M*1 *K*-shell internal conversion coefficient. McGowan F. K., Stelson P. H.), Phys. Rev., 1956, **103**, № 4, 1133—1134 (англ.)
Ранее (Rose и др., Phys. Rev., 1951, **83**, 79) коэфф. конверсии вычислялись в предположении точечности заряда ядра. В работе Слива (Ж. эксперим. и теор. физики, 1951, **21**, 77) было показано, что в случае больших Z учет конечного размера ядра приводит к уменьшению величины коэфф. внутренней *K*-конверсии переходов *M*1. Измерены абс. выходы рентгеновских и γ-квантов при кулоновском возбуждении $Ta^{181}$, $Re^{187}$, $Re^{185}$, $Au^{195}$, $Tl^{203}$. Вычислены коэфф. внутренней конверсии. Сопоставляя эксперим. и теоретич. значения коэфф. конверсии в предположении точечного заряда ядра, можно найти фактор уменьшения коэфф. внутренней конверсии *M*1 перехода.
Б. Шахбазян

33481. **Распад $Pa^{228}$, вызванный захватом электрона. Онг Пинг Хок, Арбман** (The electron capture decay of $^{228}Pa$. Ong Ping Hok, Arbman E.), Arkiv fys., 1956, **11**, № 2, 193—200 (англ.)
Излучение из $Pa^{228}$ изучалось с помощью β-спектрометра с двойной фокусировкой и люминесцентного спектрометра. $Pa^{228}$ получен в р-ции Th(p,5*n*) при облучении Th протонами с $50 \leqslant E \leqslant 80$ *Мэв*, ускоренными в синхроциклотроне. Обнаружены 43 конверсионные линии. Часть этих линий была приписана γ-переходам. Измерены $T_{1/2}$, соответствующие этим линиям: 18; 26; 20; 21±2; 19±2; 22±2; 21±2; 25; 22±2; 22; 27; 20; 23; 20; 22; 23 часа. Сравнивая $T_{1/2}$ отдельных линий с $T_{1/2}$ $Pa^{228}$, равным 22±1 час, можно вычислить относительные интенсивности линий. Для некоторых переходов найдена величина мультипольности. Предложена схема распада. В рассуждениях используется модель Бора — Моттельсона.
Г. Соколик

33482 **Непрерывный β-спектр RaC. Даниэль, Нирхаус** (Das kontinuierliche β-Spektrum des RaC. Daniel H., Nierhaus R.), Z. Naturforsch., 1956, **11a**, № 3, 212—215 (нем.)

β-спектр RaC с $T_{1/2}$ 19,9±0,4 мин. изучался с помощью магнитного спектрометра с двумя линзами. Выделены группы с $E$ 3,26±0,03; 1,88±0,08; 1,51±0,05; 1,02±0,12; 0,42±0,15 *Мэв*. Изучена схема распада RaC. Резюме авторов

33483. **Зеркальные реакции T $(d, n)He^4$ и $He^3(d, p)He^4$. Хейл, Презент** (Mirror reactions $H^3(d, n)He^4$ and $He^3(d, p)He^4$. Hale D. P., Present R. D.), Phys., Rev., 1955, **99**, № 5, 1366—1367 (англ.)

Рассмотрены эксперим. данные относительно указанных р-ций в области $E$ 64—954 *кэв* в системе центра масс. При рассмотрении считалось, что ядра имеют резкую границу. Полученные результаты показывают совместимость эксперим. данных во всем интервале энергий с гипотезой зарядовой симметрии и с основными положениями теории ядерных р-ций. Резюме авторов

33484. **Ядерные реакции Cu с тяжелыми ионами. Бедон, Шаминад, Фараджи, Ольковский, Папино, Крю** (Sur la transmutation du cuivre par les ions lourds. Beydon J., M-lle, Chaminade R., Faraggi H., m-me, Olkowsky J., m-me, Papineau A., m-me, Crut M., m-me), J. phys. et radium, 1955, **16**, N 11, 890—891 (франц.)

Cu-мишень подвергалась бомбардировке ионами N и O с $E$ 20—60 *Мэв*. Облучались изотопы $Cu^{63}$ и $Cu^{65}$. Образующиеся элементы идентифицировались химически и радиохимически. Исследовались изотопы с $T_{1/2}$ от 10 мин. до 3 дней, активность которых составляла ~ 10% общей активности Cu до ее хим. обработки. Приводится таблица относительного выхода изотопов Kr, Br, Se, As, Cu, N, Rb. Установлено, что р-ции идут по двум путям: 1) слияние двух ядер с последующим испарением нуклонов (образование Kr, Br, Se, As); 2) частичный захват ядром-мишенью нуклонов ускоренного иона и обратный обмен (образование радиоактивных изотопов Cu и N). Первый процесс явно преобладает. И. Б.

33485. **Бомбардировка Os ионами N. Гринлис, Го** (The bombardment of osmium by nitrogen ions. Greenlees G. W., Kuo L. G.), Philos. Mag., 1956, **1**, № 10, 973—975 (англ.)

Исследовались р-ции, вызванные бомбардировкой Os ионами N с максим. энергией 130 *Мэв*. Мишень состоит из губкообразного Os, покрытого Al-фольгой. Изотопы Os выделены химически. γ-Спектр выделенных изотопов Os изучен с помощью люминесцентного спектрометра с NaJ(Tl). Найден максимум при 63 *кэв*, соответствующий рентгеновскому $K\alpha$-излучению Os. Найдены активности с $T_{1/2}$ 7,2±1 час, 39±2 часа и 26±2 дня, которые авторы считают возможным приписать изотопам $Os^{190}$, $Os^{187}$ и $Os^{188}$ соответственно. Все найденные изотопы являются изомерами. Активность с $T_{1/2}$ 9,5 мин., найденная ранее (Chu T. C., Phys. Rev., 1950, **79**, 582), не обнаружена. Отсутствие $T_{1/2}$ γ-распадов объясняется тем, что обнаруженные изомерные состояния образованы непосредственным возбуждением. Г. Соколик

33486. **О возможном β-распаде гиперионов и $K$-мезонов. Марков М., Стаханов В.**, Ж. эксперим. и теор. физики, 1955, 28, № 6, 40

В работе сделана попытка интерпретировать новые нестабильные элементарные частицы (гипероны) как возбужденные состояния нуклонов. Г. Соколик

33487. **Классификация элементарных частиц и их взаимодействия. Ваутхёйсен, Хилгеворд** (Classificatie van elementaire deeltjes en hun wisselwerkingen. Wouthuysen S. A., Hilgevoord J.), Nederl. tijdschr. natuurkunde, 1956, **22**, № 5, 117—123 (голл.)

Обзор. Библ. 12 назв. Г. С.

33488. **Энергия на ионную пару в полиатомных газах для Po-α-частиц. Бибер, Хубер, Мюллер** (Arbeit pro Ionenpaar von mehratomigen Gasen für Po-α-Teilchen. Biber C., Huber P., Müller A.), Helv. phys. acta, 1955, **28**, № 5-6, 503—521 (нем.)

Значения средней потери энергии $W$ на ионную пару для α-частиц, излучаемых Po, были измерены для $N_2$, $H_2$, $CH_4$, $BF_3$, $H_2S$, $NH_3$, $CO_2$, $SO_2$, $CCl_4$, $C_2H_5OH$, бутана и воздуха. Приводится график зависимости $1/Q$ от $1/E$. Значение $W$ для воздуха равно 34,3±0,3 *эв*. Г. Соколик

---

**См. также:** Элементарные частицы, атомное ядро 33490, 33498, 33509, 33609. Радиоактивные изотопы 33831—33838, 33840, 33842, 33843, 33847, 33853—33586

## АТОМ

Редактор *Н. М. Яшин*

33489. **Столкновения с атомами натрия в одном из $3^2P$-состояний. Зейверт** (Stöße mit Natrium-Atomen in einem der beiden. $3^2P$-Zustände. Seiwert R.), Ann. Phys., 1956, **18**, № 1-2, 54—79 (нем.)

Измерения интенсивностей $D$-линий в свете флуоресценции в чистых парах натрия проведены в зависимости от т-ры паров и в смеси паров натрия и калия. Вычислены число столкновений и эффективные сечения. Источником света служила натриевая лампа; выделение одной из $D$-линий производилось с помощью вудовского монохроматора. Измерения проведены в интервале т-р 420—580° K. Интенсивность неразложенного света флуоресценции при освещении одной и другой $D$-линиями измерялась с помощью фотоумножителя. Относительная интенсивность линий $D_1$ и $D_2$ измерялась фотографически с помощью спектрографа. Интенсивность неразложенного света растет с т-рой и достигает максимума при ~ 500° K при освещении линией $D_1$ и при ~ 480° K при освещении линией $D_2$. Положение максимума, а также крутизна подъема и спада зависит от геометрии сосуда и оптич. схемы. Относительная интенсивность компонент ($\eta_1 = I_{D_1}/I_{D_2}$ при освещении линией $D_2$ и $\eta_2 = I_{D_2}/I_{D_1}$ при освещении линией $D_1$) растет с т-рой при освещении линией $D_1$ круче, чем при освещении линией $D_2$. Ход полученных кривых удовлетворительно объясняется наличием самопоглощения в резонансном сосуде. Строгий учет самопоглощения позволил автору объяснить различие эксперим. результатов, полученных Вудом и Молером (Phys. Rev., 1918, **11**, 70) и Лохте-Хольтгревеном (Z. Physik, 1928, **47**, 362) при измерении относительной интенсивности $D$-линий в свете флуоресценции паров натрия в присутствии аргона. Получены следующие значения эффективных сечений: столкновения Na — Na $Q_{12} = 1{,}7 \cdot 10^{-14}$ *см²* и $Q_{21} = 10 \cdot 10^{-14}$ *см²* ($T = 560°$ K); столкновения Na — K $Q_{12} = 0{,}6_5 \cdot 10^{-14}$ *см²* и $Q_{21} = 0{,}6 \cdot 10^{-14}$ *см²* ($T = 443°$ K) ($Q_{12}$ соответствует столкновению с переходом атома $Na^2P_{1/2} \to P_{1/2}$, а $Q_{21}$ — $-{}^2P_{3/2} \to {}^2P_{1/2}$). Вычисленные по данным Лохте-Хольтгревена сечения столкновений атомов Na с атомами Ar равны $Q_{12} = 1{,}0 \cdot 10^{-14}$ *см²* и $Q_{21} = 0{,}6 \cdot 10^{-14}$ *см²* ($T = 443°$ K). М. Мазинг

33490. **Положение уровней и тонкая структура в μ-мезоатомах. Флюгге, Циккендрат** (Berech-

nung von Termlagen und Feinstrukturaufspaltung in Mesonatomen. Flügge S., Zickendraht W.), Z. Phys., 1955, **143**, № 1, 1—16 (нем.)

С помощью метода пробных функций исследовано положение уровней и тонкая структура в μ-мезоатомах. Рассуждения основаны на релятивистском ур-нии Дирака с добавочным членом, предложенным Паули, учитывающим аномальный магнитный момент. Ядерный потенциал выбран в виде: $V(r) = (Ze^2/2R).\ (r^2/R^2 - 3)$ для $r < R$ и $-Zl^2/r$ для $r > R$, причем $R = r_0A^{1/3}$, где $r_0 = 1{,}2 \cdot 10^{-13}$ *см*. Получена простая ф-ла, описывающая изменение распределения протонов в ядре при захвате μ-мезона. Сдвиг потенциала $V(r)$ имеет вид: $\delta V(r) = -(^3/_2)(Z/R) \times (\delta R/R)(1 - r^2/R^2)$ для $0 < r < R - \delta R$; $-(^3/_2)(Z/r) \times (1 - r/R)^2$ для $R - \delta R < r < R$; 0 для $r > R$, где $\delta R$ — изменение радиуса. Г. Соколик

33491. **Изучение переходов между двумя атомными уровнями под влиянием нескольких квантов. Винтер** (Étude de transitions faisant intervenir plusieurs quanta entre deux niveaux atomiques. Winter Jacques), C. r. Acad. sci., 1955, **241**, № 4, 375—377 (франц.)

Рассмотрены магнитные дипольные переходы, вызываемые переменным магнитным полем $\mathbf{H}' = H_x \cos \omega t\,\mathbf{i} + H_y \cos(\omega t - \varphi)\,\mathbf{j} + H_z \cos(\omega t - \psi)\,\mathbf{k}$, накладывающимся на статич. поле $H_0$, направленное по оси $z$. Обычно трактуется случай системы, подверженной действию одного типа фотонов ($H_z = 0$, $H_x = H_y$, $\varphi = \pi/2$). Произведен расчет для случаев: 1) $H_z = 0$, $H_x \neq H_y$, $\varphi = \pi/2$, 2) $H_x \neq H_y \neq H_z \neq 0$. Решение ур-ний движения позволяет установить резонансные условия, имеющие в первом случае вид $(2p + 1)\omega = \omega_0$, во втором случае $p\omega = \omega_0$; $\omega_0$ — частота ларморовой прецессии, $p$ — целое число. С. Андреев

33492. **Изучение спектра C IV: величины термов, сериальные формулы и эффект Штарка. Буккастен** (A study of C IV: term values, series formulae, and Stark effect. Bockasten Kjell), Arkiv fys., 1956, **10**, № 6, 567—582 (англ.)

Излагаются результаты изучения спектра C IV в области 9950—1950 A. Источник света — скользящая вакуумная искра. Измерено 35 линий (длины волн и интенсивности), из которых 22 линии наблюдались впервые. Новые линии классифицированы с помощью таблицы термов C IV, опубликованной ранее (Edlén B., Nova Acta Reg. Soc. Sci. Ups., 1934, **9**, № 6, 14—18, 40—49). Для линии 2901 A дается новая классификация $5d^2D - 7g^2G$. Для некоторых линий (переходы $n = 4 - n = 5$) произведено сравнение теоретич. и эксперим. интенсивностей. На основе эксперим. данных определены величины термов, причем термы образуют две связанные друг с другом системы. Для термов приведены эффективные квантовые числа $n^*$. При помощи поляризационной ф-лы, предварительно проверенной на сериях Mg II и Li I, произведено вычисление водородоподобных термов, невозмущенных штарк-эффектом, и результаты сопоставлены с эксперим. данными. Действие эффекта Штарка в скользящей вакуумной искре приводит к 1) смещению линий; 2) нарушению правила отбора $\Delta l = \pm 1$ и 3) широким структурам в случаях, когда ожидались водородоподобные переходы. Величины смещений, обусловленных эффектом Штарка, соответствуют эффективному ионному полю ~ 25 *кв/см*. Н. Яшин

33493. **Спектр двукратно ионизованного брома. Рао** (Structure of the spectrum of doubly ionised bromine. Rao Y. Bhupala), Indian J. Phys., 1956, **30**, № 7, 371—374 (англ.)

Исследование спектра Br III в интервале 10 000—400 A показало, что ранее приведенные дублетные термы и интеркомбинации (Rao K. R., Krishna Murty, Proc. Roy. Soc., 1937, **A161**, 38) неверны, за исключением терма $4p^3\ {}^2D^\circ_{3/2}$. Новая идентификация ряда уровней и установленные интеркомбинации позволили классифицировать > 175 линий в спектре Br III. Приведены положения уровней по отношению к основному уровню $4p^3\ {}^4S^\circ_{3/2}$ и значения $J$ этих уровней. К. Петров

33494. **Относительные значения сил осцилляторов в спектрах титана и марганца. Островский Ю. И., Парчевский Г. Ф., Пенкин Н. П.,** Оптика и спектроскопия, 1956, **1**, № 7, 821—832

Методом крюков Рождественского измерены значения сил осцилляторов 56 линий Ti I (λ 3200—5200A) и 10 линий Mn I (λ 2800—5400 A). Столб паров Ti или Mn получался в высокотемпературной вакуумной печи. Для уточнения условий возбуждения в печи были сняты кривые распределения т-ры вдоль графитовых трубок различных форм: уточненной посредине, цилиндрич. и бочкообразной. Вычисления показывают, что для трубок утонченных посредине ошибки от применения ф-лы Больцмана могут достигать > 70% для цилиндрич. 25%, бочкообразных 5%. Полученные значения сил осцилляторов сопоставлены с данными других авторов; обсуждены возможные причины расхождений. А. Свририн

33495. **Крайне высокие температуры Флемминг** (Extrem hohe Temperaturen. Flemming H. W.), Chemiker-Ztg., 1955, **79**, № 3, 70 (нем.)

33496. **Определение температуры угольной дуги по линиям спектра магния. Хегеман, Зибель** (Die Bestimmung der Temperatur des Kohlelichtbogens aus dem Magnesium-Emissionsspektrum. Hegemann F., Sybel C. von), Z. wiss. Photogr., 1955, **50**, Teil 2, № 1—12, 463—475 (нем.)

Измерение т-ры угольной дуги постоянного тока, используемой при колич. спектральном анализе, производилось обычным спектроскопич. методом по отношению интенсивностей пары линий Mg 2783,0/3336,7. Исследован временной ход т-ры в процессе выгорания пробы для нескольких элементов и при различном включении пробы (анод, катод). Установлено, что т-ра дуги сильно зависит от конц-ии в-ва в дуге, поэтому для поддержания постоянными условий возбуждения в дуге необходимо обеспечивать равномерное поступление пробы в разряд. Н. Суходрев

33497. **Определение предельных концентраций для самопоглощения спектральных линий в дуговом разряде. Мельченко В. С.,** Оптика и спектроскопия, 1956, **1**, № 3, 321—329

На основании изучения зависимости интенсивности ряда линий Na от абс. конц-ий излучающих атомов в дуговом разряде получены предельные конц-ии $N_{(\text{пред.})}$ атомов Na на нижнем уровне (при меньших конц-иях самопоглощением можно пренебречь). Для линий 6154 и 6161 $N_{(\text{пред.})} = 10^{12}/f$; 2853,03; 2852,83; 3302,32 и 3302,99 A $N_{(\text{пред.})} = 2 \cdot 10^{12}/f$ ($f$ — сила осциллятора). Эксперим. результаты сравнены с теоретич. расчетом, который выполнен в предположении однородности излучающего слоя, а также с учетом уширения Допплера и уширения за счет столкновений с молекулами $N_2$. Обобщая результаты, автор дает выражение для $N_{(\text{пред.})}$ в дуговом промежутке для любого элемента с атомным весом μ и любой линии с длиной волны $\lambda_0$: $N_{(\text{пред.})} = 3{,}2 \cdot 10^{16}/f\lambda_0\mu^{1/2}$. К. Петров

33498. **Рентгеновские спектры μ-мезоатомов Cu и Pb. Бьютмент** (The X-ray spectra of μ-mesonic copper and lead. Butement F. D. S.), Philos. Mag., 1955, **46**, № 381, 1136—1139 (англ.)

Проведено измерение $2P$—$1S$-перехода в μ-мезоатомах, позволяющее определить радиусы соответствующих ядер. Измерена энергия $2P \to 1S$-перехода в μ-мезоатомах Cu и Pb. γ-Кванты регистрировались люминесцентным счетчиком с кристаллом NaJ(Tl). Калибровка системы производилась по излучению $Co^{60}$ с $E$ 1,33 *Мэв* и Po — Be-источника с $E$ 4,43 *Мэв*. Для Cu наблюден неразрешенный максимум, соответствующий фотопоглощению $2P-1S$ γ-кванта 1,55 *Мэв*. В случае Pb для неразрешенного $2P-1S$-перехода ($2P_{1/2}-1S$ и $2P_{3/2}-1S$) получено 5,84 *Мэв*. Приведенные результаты согласуются с данными (РЖХим, 1955, 51181). В. Хитун

**См. также:** Расчет многоэлектронных систем 33499, 33500

## МОЛЕКУЛА. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

Редакторы *М. Е. Дяткина, А. А. Мальцев, Е. М. Попов*

**33499. Метод многоугольников, метод подсистем. Расчет определителей и характеристических полиномов матриц. Гуарне** (Méthode des polygones, méthode des systèmes partiels. Calcul des déterminants et des polynomes caractéristiques des matrices. Gouarné René), J. rech. Centre nat. rech. scient., 1956, № 34, 81—89 (франц.)

Описываются два метода расчета определителей и построения характеристич. полиномов матриц. Первый метод использует метод многоугольников, предложенный ранее (Samuel I., C. r. Acad. Sci., 1949, **229**, 1236), связывая его с классич. теорией группы перестановок. Второй метод использует разбиение вековой матрицы для данной физ. системы на субматрицы, соответствующие отдельным подсистемам. Методы применимы при практич. расчетах сопряженных молекул по методу МО, для расчета нормальных колебаний и т. д. Т. Ребане

**33500. Частичное описание квантовомеханической системы. Араки** (Partial description of quantum-mechanical system. Araki Gentaro), Progr. Theoret. Phys., 1956, **16**, № 3, 197—211 (англ.)

Рассматривается общий метод разделения квантовомеханич. системы на отдельные взаимодействующие подсистемы и выделения одной из подсистем в качестве новой системы. При довольно общих предположениях показывается, что гамильтониан выделенной подсистемы имеет вид: $H = T(\pi,\xi) + V(\xi) + U(\xi)$ ($\xi$ и $\pi$-совокупность канонически сопряженных координат и импульсов подсистемы; $T$ — оператор кинетич. энергии; $V$ — потенциальная энергия взаимодействия отдельных частей подсистемы между собой; $U$ — потенциальная энергия подсистемы в поле остальной части исходной квантовомеханич. системы). Подчеркивается, что оператор $V$ не совпадает с оператором взаимодействия отдельных частей выделенной подсистемы, входящим в качестве составной части в гамильтониан исходной системы. В качестве одного из приложений развитого метода, автор рассматривает общие ур-ния, описывающие поведение валентных электронов в многоэлектронных атомах, в частности, в атоме гелия. Показывается, что этот метод позволяет (в принципе) учитывать поляризацию внутренних электронных оболочек внешними (валентными) электронами. Более подробно разбирается случай выделения из трехмерной квантовомеханич. системы одномерной подсистемы, который соответствует одномерной модели свободных электронов, применяемой при расчете свойств π-электронов в сопряженных органич. молекулах. Показывается, что в гамильтониане одномерной подсистемы электронов оператор взаимодействия электронов сводится к далекой части обычного кулоновского взаимодействия. Близкая часть кулоновского взаимодействия экранируется (благодаря усреднению взаимодействия по двум остальным измерениям). Такой оператор с успехом применялся в теории π-электронных спектров в одномерной модели каротеноидов (Araki G., Murai T., Progr. Theoret. Phys., 1952, **8**, 639; J. Chem. Phys., 1952, **20**, 1661) и цианинов (РЖХим, 1955, 15723). Теория одномерного взаимодействия электронов подробно разбирается для случая круговой модели. Выводится также вид оператора взаимодействия электронов для двумерной подсистемы. Развитая ранее теория поглощения света в каротеноидах может быть интерпретирована с помощью теории колебания электронной плазмы (РЖФиз, 1955, 7156). Т. Ребане

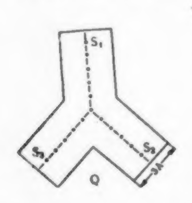
**33501. О ходе потенциала вдоль цепи молекулы согласно уточненной одномерной модели электронного газа. Исследование на примере молекулярного иона водорода. Хубер, Хорниг, Кун** (Über den Potentialverlauf entlang der Molekülkette im verfeinerten eindimensionalen Elektronengasmodell. Untersuchung am Beispiel des Wasserstoffmolekülions. Huber W., Hornig J. F., Kuhn H.), Z. phys. Chem. (BRD), 1956, **9**, № 1-2, 1—28 (нем.)

Обосновывается справедливость следующих трех допущений, которые делаются относительно движения π-электронов в «металлической» модели молекул с сопряженными связями: 1) волновая функция π-электрона выражается в виде произведения функции $F$ от координаты, отсчитываемой вдоль периметра молекулы, на функцию $f$ от поперечных координат; 2) функция $f$ не изменяется при переходе π-электрона в возбужденное состояние; 3) функция $F$ является решением одномерного ур-ния Шредингера, причем ход потенциальной энергии одинаков для основного и возбужденного состояний. С целью проверки указанных допущений произведен вариационный расчет связывающего и разрыхляющего $2p\pi$-состояний электрона в ионе $H_2^+$. В качестве пробной функции бралось выражение $\Phi = F(x) \cdot f(\rho,\varphi) = F(x)C\rho\ \cos\varphi \exp(-\rho/\beta)$, где $x$, $\rho$, $\varphi$ — цилиндрич. координаты; $C$ — нормировочная константа; $\beta$ — варьируемый параметр. Найденные при межъядерном расстоянии $R = 4{,}32$ A оптимальные значения $\beta$ для связывающего и разрыхляющего состояний совпадают (что свидетельствует в пользу допущения 2). Ур-ние Эйлера для $F(x)$ сводится к ур-нию Шредингера, в котором потенциальной энергией $U(x)$ служит средняя потенциальная энергия электрона при движении в плоскости, перпендикулярной линии ядер. При вычислении $U(x)$ усреднение $U(x\rho)$ производится с функцией $f(\rho,\varphi)$: $U(x) = \int\limits_{\rho=0}^{\infty}\int\limits_{\varphi=0}^{2\pi} U(x,\rho)[f(\rho,\varphi)]^2\varphi d\rho d\varphi$ (1) и следовательно, $U(x)$ одинакова в связывающем и разрыхляющем π-состояниях (допущение 3 оправдывается). Для решения ур-ния Шредингера применялось электрич. моделирующее устройство. При переходе в разрыхляющее состояние возрастает лишь кинетич. энергия, связанная с движением электрона вдоль оси молекулы. Результаты настоящего расчета энергии электронных состояний иона $H_2^+$ лучше согласуются с точными значениями, чем результаты прежних расчетов по методу атомных орбит. Авторы полагают, что их результаты могут служить обоснованием уточненной модели свободного электрона, в которой эффективный одномерный потенциал определяется из ф-лы (1). Изучение хода потенциала при некото-

ром фиксированном расстоянии от оси молекул подтверждает приближенную справедливость замены $U(x)$ потенциальным ящиком с бесконечно высокими стенками. Обсуждается распространение модели с модифицированным эффективным потенциалом на случай молекулы этилена и некоторых молекул с сопряженными связями. В приложении дан расчет $U(x)$ и среднего значения координаты $\rho$. М. Адамов

33502. **Физическая основа модели электронного газа для разветвленных молекул. Кун** (Physical basis of the free-electron gas model of branched molecules. Kuhn Hans), J. Chem. Phys., 1956, **25**, № 2, 293—296 (англ.)

Автор отстаивает замену условия разветвления в модели электронного газа (ЭГ) $(d\psi_{s_1}/ds_1 + d\psi_{s_2}/ds_2 + d\psi_{s_3}/ds_3)_p = 0$ (1) ($p$ — точка разветвления) условием $(d\psi_{s_1}/ds_1 + d\psi_{s_2}/ds_2 + d\psi_{s_3}/ds_3)_p = K\psi_p$ (2) (РЖХим, 1956, 49808), где постоянная $K = 1/(0{,}9 \cdot 10^{-8})$ *см*$^{-1}$. Сравнение результатов строгого квантовомеханич. расчета резонирующего иона $(\overset{+}{C}H_2 - CH = CH)_2\ C = CH - CH = CH_2$ при допущении разделения потенциала, в котором движутся $\pi$-электроны, по переменным $V(x,y,z) = V(z) + V(xy)$ и замене $V(xy)$ постоянным потенциалом в области $Q$ и бесконечным вне ее, с расчетом методом ЭГ при условии (1) или (2) подтверждает преимущества условия (2) как дающего результаты, более близкие к результатам строгого расчета. Эквивалентность условия (2) условию (1) при допущении дополнительного виртуального потенциала $\delta$-типа в точках разветвления позволяет использовать электрич. счетные устройства при расчете методом ЭГ и при условии (2). Н. Гамбарян




33503. **Распределение заряда в молекуле водорода. Карплус** (Charge distribution in the hydrogen molecule. Karplus Martin), J. Chem. Phys., 1956, **25**, № 3, 605—606 (англ.)

С волновыми функциями Гейтлера-Лондона (1), Уонга (2) и ЛКАО МО (3) вычислены вторые моменты от электронной плотности молекулы $H_2 < x_i^2 > = \int x_i^2 \rho(\mathbf{r})\, d^3\mathbf{r}$, причем $\rho(\mathbf{r})$ является интегралом от двухэлектронной функции $\rho(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ после интегрирования по координатам одного электрона и усреднения по низшему колебательному состоянию молекулы. $< r^2 >$ при этом характеризует размеры молекулы, а квадрупольный момент $< {}^1/_2 (3Z^2 - r^2) >$ ее форму. При сравнении вычисленных величин с опытными (полученными из магнитных измерений) оказывается, что (3) дает лучшее приближение, а также, что увеличение эффективного заряда $Z'$ уменьшает «размеры» молекулы $< r^2 >$, мало меняя ее форму $< {}^1/_3 (3Z^2 - r^2) >$. Е. Никитин

33504. **Модель свободных электронов для бензола. Араки** (Free-electron model of benzene. Araki Gentaro), Progr. Theoret. Phys., 1956, **16**, № 3, 212—221 (англ.)

С помощью модели свободных электронов производится расчет первых возбужденных $\pi$-электронных уровней в молекуле бензола, с учетом взаимодействия $\pi$-электронов. МО $\pi$-электронов находятся путем решения обычного одномерного ур-ния Шредингера для случая свободного движения электрона вдоль окружности, периметр которой равен периметру бензольного кольца. Путем распределения шести $\pi$-электронов бензола по найденным МО, строятся конфигурации, соответствующие различным возможным типам симметрии электронных состояний. Затем учитывается взаимодействие $\pi$-электронов. Соответствующий одномерный оператор взаимодействия полагается равным оператору кулоновского отталкивания, если расстояние между электронами превосходит 0,46 длины связи С—С, и равным нулю, если расстояние меньше этого предела. С указанным оператором проводится обычная процедура взаимодействия корфигураций с учетом в каждом классе симметрии низших конфигураций. Элементы матрицы взаимодействия конфигураций выражаются через интегралы

$$D(q) = (2/L)\int_0^{L/2} J(s) \cos(2\pi qs/L)\, ds$$

($L$—периметр бензольного кольца; $J(s)$—одномерный оператор взаимодействия $\pi$-электронов; $q$ — целое число). Результаты (последовательно: симметрия терма; вычисленная энергии возбуждения в *эв*; в скобках — наблюдаемая энергия возбуждения в *эв*): ${}^1A_{1g}$0; (0); ${}^1E_{1u}$ 7,009; (7,0); ${}^3E_{1u}$8,256; (—); ${}^1E_{2g}$ 8,547; (—); ${}^3E_{2g}$ 11,748; (—); ${}^1B_u$5,179; (${}^1B_{1u}$6,2; ${}^1B_{2u}$4,9); ${}^3B_u$8,281; (${}^3B_{1u}$3,8; ${}^3B_{2u}$9,6). Вычисленные триплетные уровни расположены выше соответствующих синглетных уровней. Это вызвано тем, что в рассматриваемой модели обменный интеграл имеет отрицательный знак (благодаря отличию оператора взаимодействия электронов от кулоновского). Т. Ребане

33505. **Электронная структура радикала бензила. Комацу, Мори, Танака** (ベンジル基の電子狀態. 小松千萬夫, 森雄次, 田中郁三), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1956, **77**, № 4, 643—646 (япон.)

Методом ЛКАО с самосогласованием рассчитаны электронные состояния радикала бензила (I). Для упрощения расчетов I рассматривался как шести-(а не как семи-) электронная система. Полученные данные находятся в хорошем согласии с данными упрощенного метода ЛКАО, хотя расстояния между уровнями энергии в случае метода ЛКАО с самосогласованием в общем больше, чем в последнем случае. Рассчитанное значение потенциала ионизации (7,98 *эв*) находится в хорошем согласии с экспериментальным (7,73 *эв*).

Chem. Abstrs, 1956, **50**, № 14, 9872. M. Kubo

33506. **О полуэмпирическом рассмотрении $\pi$-электронов в некоторых галогенопроизводных бензола. Найп** (On the semiempirical treatment of the Pi electrons of some halogen substituted benzene. Knipe R. H.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 11, 2089—2096 (англ.)

Используя одноэлектронное полуэмприч. приближение метода МО, рассматриваются $\pi$-электроны в галогенопроизводных бензола. Предполагается, что каждый атом X вносит в сопряженную систему одну полуэмприч. $\pi$-орбиту и два $\pi$-электрона. Вековое ур-ние, определяющее спектр энергии МО, содержит полуэмпирич. параметры $\delta_i$, $\lambda_i$ и $\rho_k$, связанные с обычными параметрами метода МО $\alpha$, $s$ и $\gamma$ равенствами: $\delta_i = (\alpha_i - \alpha)/(\gamma - \alpha_i s)$; $\lambda_i = (1 + \delta_i s)^{1/2}$ $\rho_k = \gamma_k \lambda_k \lambda x_k / \gamma$ (индексы $i$ относятся к атомам С в галогенопроизводных бензола, индексы $x_k$ и $k$ — к атому X и к связанному с ним атому С; значения параметров без индексов — к незамещ. молекуле бензола). Параметр $\delta_i$ характеризует изменение электроотрицательности атомов $C_i$ в результате замещения, $\rho_k$ — относительную величину обменного интеграла $\pi$-связи С—X по сравнению с обменным интегралом $\pi$-связи в бензоле. Теория применяется к расчету $\pi$-электронных дипольных моментов галогенопроизводных бензола. В рассматриваемом приближении полный $\pi$-электронный дипольный момент аддитивно складывается из дипольных моментов от-

дельных занятых МО (и равняется полусумме дипольных моментов незанятых МО, взятой с обратным знаком). Для приближенного вычисления последней используется метод последовательных приближений (Löwdin P.O., J. Chem. Phys., 1951, 19, 1396), позволяющий вычислять матричные элементы операторов, не решая векового ур-ния для галогенопроизводных бензола. В этом приближении $\pi$-электронный дипольный момент молекулы представляется в виде векторной суммы отдельных дипольных моментов, направленных вдоль связей C—X, величины которых в отдельности равны: $\mu = l/3\ \{a\delta_k - a\rho_k^2 [2/(\delta_x+2) - 1/(\delta_x+1)] - (a+b)\rho^2_k\ [1/(\delta_x+2)^2 + 2/(\delta_x+1)^2\}$ ($a$ и $b$ — расстояния от центра бензольного кольца до атомов C и X; в случае неплоских молекул ортопроизводных $b$ равняется проекции соответствующего отрезка на плоскость бензольного кольца). Для сравнения теории с опытом автор выделяет из наблюдаемых полных дипольных моментов молекул $\sigma$-электронные дипольные моменты, определяя последние из дипольных моментов соответствующих алифатич. галогенопроизводных (в случае неплоских молекул ортопроизводных учитывается отклонение связи C–X от плоскости бензольного кольца). Согласно приближенному правилу векторной суммы, теоретич. разность $\pi$-электронных дипольных моментов мета-дигалогенозамещенных бензола и соответствующих монозамещенных бензола равна нулю. Наблюдаемые значения разности «мета—моно» для разных X заключены в пределах от $-0{,}05$ до $-0{,}08\ D$. Теоретич. значения разностей «орто—моно», вычисленные по тому же правилу, должны быть положительными. Наблюдаемые разности «орто—моно», с учетом поправки на некопланарность, монотонно возрастают от $-0{,}28$ до $0{,}01D$ в ряду J, Br, Cl и F. Единственное положительное значение ($\mu = 0{,}01D$) соответствует случаю X = F. Для проверки, вместо использования вышеуказанной приближенной ф-лы дипольного момента связи C—X, и правила векторного сложения, для ряда значений параметров $\rho_k$, $\delta_x$ и $\delta_k$ вековое ур-ние для $\pi$-электронов в замещ. бензола решалось также точно. В этом случае разности «мето—моно» не равны тождественно нулю и хорошо согласуются с экспериментом при $\rho_k^2 = 1$, $\delta_k = 0$ и $\delta_x = 2$. Однако при этих значениях параметров вычисленные значения разностей «орто—моно» продолжают оставаться положительными (в противоречии с экспериментом). По мнению автора, теория, основанная на рассмотрении одних только $\pi$-электронов, не может удовлетворительно объяснить хода разностей «орто—моно», уточненная теория должна учитывать индуктивное влияние, передаваемое $\sigma$-электронами, и неполную геометрич. разделимость $\pi$- и $\sigma$-электронов в неплоских молекулах орто-дигалогенопроизводных бензола. Т. Ребане

**33507. Энергия пара-локализации и полярографические потенциалы полуволн многоядерных углеводородов. Басу, Бхаттачария** (*Para*-localization energy and polarographic half-wave potentials of polynuclear hydrocarbons. Basu Sadhan, Bhattacharya Rama), J. Chem. Phys., 1956, **25**, № 3, 596—597 (англ.)

Высказано предположение, что восстановление ароматич. соединений на капельном ртутном электроде определяется изменением энергии $\pi$-электронов. Процесс сходен с восстановлением этих соединений щел. металлами в спирте и потому предполагается, что при полярографич. восстановлении присоединение двух электронов и двух протонов также происходит в пара-положениях. Поэтому изменение энергии $\pi$-электронов будет таким же, как при образовании продукции восстановления с локализацией $2\pi$-электронов в пара-положениях с образованием $2\delta$-связей C—C. Эта величина, определенная как энергия пара-локализации (ПЛ), должна быть прямо пропорциональна полярографич. потенциалу полуволны ($E_{1/2}$), который, в свою очередь, связан с изменением свободной энергии процесса. Значения ПЛ, вычисленные по методу МО, и $E_{1/2}$, табулированные для обсуждаемой группы ароматич. соединений, действительно обнаруживают линейную зависимость. При наличии в процессе восстановления стадий присоединения не только двух, но и одного электрона значения ПЛ линейно связаны с значениями $E_{1/2}$ только 2-электронной стадии, в то время как величины $E_{1/2}$ 2-й стадии, по-видимому, связаны с энергией локализации одного электрона в определенном положении. Е. Шусторович

**33508. Связь между чисто квадрупольными спектрами хлорпроизводных метана и ионным характером связей C—Cl. Хамано** (メタンの鹽素置換體の核四重極共鳴吸收とC—Cl結合のイオン性について. 浜野英--), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1956, **77**, № 5, 746—750 (япон.)

Методом валентных схем проведен расчет ионного характера ($\beta$), связей C—Cl в $CH_3Cl$, $CH_2Cl_2$, $CHCl_3$ и $CCl_4$. $s$-Характер ($\alpha$) связывающей орбиты Cl принят постоянным и равным для всех в-в 17%. Так как константа квадрупольного взаимодействия $eQq$ выражается ур-нием $eQq = (1-\alpha)(1-\beta)(eQq)_{am}$, то $eQq$ может быть рассчитано из известных значений $eQq$ для атома Cl. Рассчитанные значения находятся в хорошем согласии с наблюдаемыми на опыте.

Chem. Abstrs, 1956, **50**, № 14, 9867. М. Киво

**33509. Ядерное квадрупольное взаимодействие в полярных молекулах. Фоли, Стернхеймер, Тыцко** (Nuclear quadrupole coupling in polar molecules. Foley H. M. Sternheimer R. M., Tycko D.), Phys. Rev., 1954, **93**, № 4, 734—742 (англ.)

Ядерный квадрупольный момент порождает квадрупольный момент электронного облака, взаимодействующий с валентными электронами и вносящий вклад в сверхтонкую структуру. В молекуле электроны, окружающие ядро, квадрупольное взаимодействие которого рассматривается, взаимодействуют с ядрами и электронами других атомов молекулы. В работе исследуется переход $p$-электронов в высшие состояния в молекуле, вызванный квадрупольным моментом ядра. Для $Cl^-$ при возмущении $3p \to p$: $u_{1,p} = (2/5)\,(3/2)^{1/2} Q\ u'_{1,p} \cos\theta$, где $u_{1,p}$ — возмущение волновой функции, $\theta$ — угол между радиусом-вектором и $Q$, а $u_{1,p}'$ — решение ур-ния $-d^2u'_{1,p} \mid dr^2 + [2/r^2 + V_0 - E_0]u_{1,p}' = u_0'(1/r^3 - <1/r^3>_{3p})$ ($V_0$ — эффективный потенциал $3p$-электронов, $E_0$ — невозмущенная энергия, $<1/r^3>_{3p}$ — среднее от $1/r^3$ в $3p$-состоянии, а $u_0'$ — функция Хартри-Фока для $Cl^-$. Ур-ние решается численным интегрированием. Аналогичные рассуждения проводятся для $Cu^+$, $Rb^+$, $Cs^+$. Квадрупольный момент, порожденный квадрупольным моментом ядра $Q$, равен соответственно для $Cl^-$, $Cu^+$, $Rb^+$, $Cs^+$, 4,65, 8,7, 50,2 и 86,8 $Q$. Показано, что внешний заряд, взаимодействуя с ионом как в полярной молекуле, порождает добавочный квадрупольный момент. Таким образом множитель при квадрупольном взаимодействии имеет порядок 10—100. Распределение момента $Q_{i,ang}^{(r)}$ находится методом Томаса-Ферми, что дает $Q_{i,ang}^{dr} = 0{,}2998\,Q\,(\chi x)^{1/2}(x/\mu)\,dr$, где $\chi$ и $x$ — функции Томаса-Ферми. Радиальное и угловое возмущения волновых функций могут быть получены точно для случая водородного потенциала $V_0 = 2Z/r$. Результаты хорошо совпадают с данными, полученными из функций Хартри-Фока. Кроме квадрупольного момента исследуется дипольный эффект, по-

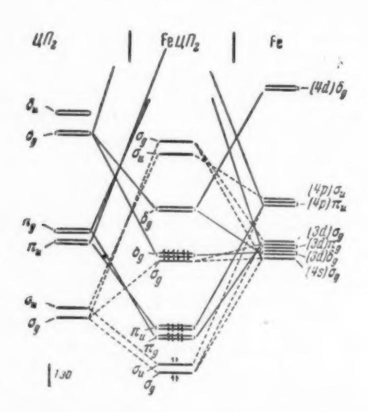
рожденный квадрупольным взаимодействием полярных молекул. Исследование ведется в терминах теории возмущений. Возмущение в 1*s*-состояниях задается $w_1 = w_1' \sqrt{2} \cos\theta/R^2$, где $w_1' = Z^{-1/2} r^2 \exp(-Zr)$ $[1 + (Z/2)r]$. Аналогично находится возмущение для *p*-оболочек. В квадрупольное взаимодействие *q* входит также поправка второго порядка, порождаемая двукратным применением квадрупольной части потенциала внешнего заряда: $-(r^2/R^3)(3\cos^2\theta - 1)$, $r < R$. Автор считает, что дипольные и квадрупольные эффекты второго порядка пренебрежимы в сравнении с возбуждением первого порядка. Таким образом для $Cl^-$ учет возбуждения *p*-состояний дает хорошее приближение для эффекта воздействия внешнего заряда на квадрупольное взаимодействие. В рассуждениях не учитывается отталкивание ионов в полярных молекулах, что приводит к плохому совпадению теории с опытом для KCl, NaCl, KBr. Г. Соколик

**33510. Связь между структурой и реакционной способностью органических молекул. Шальве** (Sur la liaison entre structure et réactivité chimique des molécules organiques. Chalvet O.), Rev. questions scient., 1956, 17, juillet, 429—447 (франц.)

Популярное изложение результатов квантовохим. расчетов реакционной способности молекул. Э. Бютнер

**33511. О характере связи в циклопентадиенильных комплексах металлов. Рух** (Über die Bindung in den Cyclopentadienylmetallkomplexen. Ruch Ernst), Sitzungsber. math.-naturwiss. Kl. Bayerischen Akad. Wiss. München 1954 (1955), 347—351 (нем.)

Автор развивает представления о строении бисциклопентадиенильных соединений металлов, которые рассматриваются как типичные ковалентные комплексы.




π-Электроны колец в зависимости от их преобразований при операциях симметрии делятся на 3 типа: σ, π±, δ±, из σ, π+ и π− орбит возникают линейные комбинации, сконцентрированные в 3-х точках периферии пятичленых колец, делящих периметр колец на 3 равные части. По мнению автора, взаимодействие центрального атома (ЦА) с этими орбитами колец имеет такой же характер, как при присоединении 6 отдельных аддендов (как напр., полагает автор в гексакарбонилах). Когда образуются донорноакцепторные связи между неподеленными парами электронов аддендов и свободными орбитами ЦА, связи возникают с орбитами ЦА, обладающими такой же симметрией. Используются орбиты Fe 4*s* (σg), 3*d*(δg), 3*d*(πg), 3*d*(σg), 4*p*(πu), из которых возникают гибридные орбиты $d^2sp^3$. Предложена схема, иллюстрирующая переход орбит электронов в кольцах и атоме Fe в МО (см. рис.). М. Дяткина

**33512. Стабилизация комплексов металлов переходных групп в кристаллическом поле. Йёргенсен, Бьеррум** (Crystal field stabilization of first transition group complexes. Jørgensen Chr. Klixbüll, Bjerrum Jannik), Acta chem. scand., 1955, 9, № 1, 180—182 (англ.)

Показано, что влияние кристаллич. поля приводит к дополнительной стабилизации комплексов металлов переходных групп. Вычислены энергии стабилизации для различных комплексов, выраженные через параметр стабилизации $\sigma = 2a - 3b$, где *a* и *b* — соответственно числа $\gamma_5$- и $\gamma_3$-электронов в сильном поле с куб. симметрией. Энергия стабилизации определяется из выражения $(\sigma/5)(E_1 - E_2)$, где $E_1$ и $E_2$ — соответственно энергии $\gamma_3$- и $\gamma_5$-электронов, и численно равна $\sim 10\,000$ *см*$^{-1}$ для 2-валентных ионов и $\sim 20\,000$ *см*$^{-1}$ для 3-валентных. Расчет показывает, что поля куб. симметрии устойчивы в случае, когда основное состояние иона в кристалле орбитально невырождено ($e = 1$). При $e = 2$, кристаллич. поле тетрагональное, при $e = 3$ — тетрагональное или ромбическое. Магнитноаномальные октаэдрич. комплексы возможны в тех случаях, когда $(\sigma/5)(E_1 - E_2)$ больше энергии возбужденных состояний ионов с низким *S*, и встречаются главным образом для конфигураций $d^5$ и $d^6$ с высокими значениями σ. В. Алексанян

**33513. Теория поля аддендов и устойчивость соединений металлов переходных групп. Джордж, Мак-Клур, Гриффит, Оргел** (Ligand field theory and the stability of transition metal compounds. George Philip, McClure D. S., Griffith J. S., Orgel L. E.), J. Chem. Phys., 1956, 24, № 6, 1269 (англ.)

Термодинамические свойства соединений металлов переходных групп рассматриваются на основе теории аддендов. Авторы пользуются двумя термодинамич. величинами: $\Delta H$ — теплотой образования комплексного иона из газообразных ионов и различием теплот образования $[M^{m+}A_n]_{aq}$ и $[M^{m+}(H_2O)_n]_{aq}$. Величина $\Delta H = \Delta H_{(\text{испр.})} + \Delta H_A$, где член $\Delta H_A$ связан со стабилизацией в поле аддендов за счет иных ориентаций *d*-электронов в комплексном ионе, кроме тех, которые направлены к аддендам. Этот член равен нулю для конфигураций $d^0$, $d^5$ и $d^{10}$; в остальных случаях он определяется из спектральных данных или оценивается теоретически. Член $\Delta H_{(\text{испр.})}$ монотонно растет в ряду $d^0 - d^{10}$. Энергия кристаллич. решетки меняется аналогичным образом. Для 2-валентных ионов она равна $\sim 40$ *ккал/моль*, для 3-валентных — вдвое больше. Тенденция ионов переходных металлов 2-й и 3-й групп образовывать комплексные ионы с максим. числом спаренных электронов объясняется большим влиянием поля адендов и меньшей энергией отталкивания орбит *d*-электронов один от другого. Стабилизация за счет поля аддендов в тетраэдрич., и диамагнитных комплексах наибольшая для четырех *d*-электронов, в октаэдрических — для шести *d*-электронов и в дальнейшем с увеличением числа *d*-электронов, падает, что находится в согласии с эксперим. данными. А. В.

**33514. Физическая интерпретация ковалентной связи и резонанса в органической химии. Ноллер** (Una imagen física de la unión covalente y de la resonancia en química orgánica. Noller C. R.), Chemia (Argent.), 1954, 16, № 106, 28—37 (исп.)

Элементарное изложение.

**33515. К дискуссии по теории строения молекул. Шахпаронов М. И., Татевский В. М.,** Ж. физ. химии, 1956, 30, № 9, 2122—2123

Письмо в редакцию.

**33516. Сродство атомарной серы к электрону и эмпирические значения сродства легких элементов. Бранском, Смит** (Electron affinity of atomic sulfur and empirical affinities of the light elements. Branscomb Lewis M., Smith Stephen J.), J. Chem. Phys., 1956, **25**, № 3, 598—599 (англ.)

По методу, предложенному ранее (РЖХим, 1956, 49797), найдено, что сродство атомарной серы к электрону (ЭС) равно 2,07±0,07 *эв.* Используя эксперим. значения ЭС, найденные с большой степенью точности для 4 легких элементов (O, F, S и Cl), определена относительная точность 3 эмпирич. методов определения ЭС: 1) квадратичная экстраполяция изоэлектронных возбужденных состояний; 2) квадратичная экстраполяция изоэлектронных потенциалов и низации и 3) экстраполяция значений энергии связи *p*-электрона в последовательных состояниях ионизации атома. В первом методе (РЖХим, 1956, 15253; Bates D. R., Proc. Roy, Irish Acad., 1947, **51**, 151) предполагается, что энергия возбуждения 1-ой возбужденной конфигурации элементов в изоэлектронном ряду может быть квадратично экстраполирована до значения, систематически связанного с ЭС, но не равного ему. Введение поправки в —0,47 *эв* дало прекрасное согласие с опытом (в пределах ±0,03 *эв*). Величины ЭС, полученные по 2-му методу, также хорошо согласуются с опытом, если ввести поправку в 0,45 *эв.*

Е. Шусторович

**33517. Сродство к электрону, метильной группе и энергия ионизации ароматических углеводородов с конденсированными кольцами. Матсен** (Electron affinities, methyl affinities, and ionization energies of condensed ring aromatic hydrocarbons. Matsen F. A.), J. Chem. Phys., 1956, **24**, № 3, 602—606 (англ.)

Из имеющихся литературных данных по значениям потенциалов полуволн восстановления ароматич. углеводородов с конденсированными кольцами вычислены эффективные значения их сродства к электрону по соотношению $EA' = EA + \Delta E(\text{р-р}) = -E_{1/2} + 5{,}07$ *эв*, где $EA$ — истинная величина сродства к электрону, $\Delta E$(р-р) — разница энергий сольватации нейтр. молекулы ароматич. углеводорода и молекулы, имеющей один отрицательный заряд. Показано, что при $n$ (число колец) $\to \infty$ $EA' \to EA$. Найдено, что между $EA'$, с одной стороны, и потенциалом ионизации, частотой длинноволновой полосы поглощения, логарифмом константы скорости $k$ р-ции $CH_3 + A \to CH_3A$ и энергией низшего свободного уровня,— с другой, существует прямолинейная зависимость. Обнаруженные закономерности позволяют по графикам определить неизвестные значения перечисленных параметров.

В. Алексанян

**33518. Электроотрицательности и энергии связей. Сандерсон** (Electronegativities and bond energies. Sanderson R. T.), J. Chem. Phys., 1956, **24**, № 1, 166—167 (англ.)

Пользуясь ранее предложенным выражением электроотрицательности элементов через так называемое отношение стабильности (Science, 1951, **114**, 670), автор вывел следующее эмпирич. соотношение, связывающее электроотрицательность с энергиями ковалентной связи в двухатомных молекулах: $E_c = [a(x + c)/R] - b$, где $X$ — отношение стабильности, $a$, $b$ и $c$ — постоянные, равные для ординарных связей соответственно 11,8; 5,6 и 5,5 *ккал/моль*, $R$ — сумма ковалентных радиусов (в А). Для двухатомных молекул VI группы $a$ и $b$ равны соответственно 17,8 и 8,4 *ккал/моль*, для $N_2$ и CO — 35,4 и 16,8 *ккал/моль*. Вычисленные по предложенной ф-ле значения энергий диссоциаций удовлетворительно согласуются с опытом за исключением $H_2$ и $F_2$. Вычисленные энергии диссоциации ординарных связей соответственно 1,5 и 3 раза меньше энергии диссоциации двойной и тройной связей.

В. Алексанян

**33519. Теплота образования $CF_3$ и энергии диссоциации некоторых фторуглеводородов. Рабинович, Рид** (Heat of formation of $CF_3$ and some bond dissociation energies for fluorocarbons. Rabinovitch B. S., Reed J. F.), J. Chem. Phys., 1954, **22**, № 12, 2092—2093 (англ.)

Методом диффузионных пламен изучены р-ции атомов Na с $CH_3Cl$, $CH_2FCl$, $CHF_2Cl$ и $CF_3Cl$ при 300°. Величина энергии активации ($E$ в *ккал/моль*) отрыва атома Cl меняется от 10,9 для $CH_3Cl$ до 10,1 для $CF_3Cl$. Используя величину энергии диссоциации ($D$)$CH_3Cl$ 81,2 *ккал/моль* (Mortimer и др. Trans. Faraday Soc., 1952, **48**, 220), авторы по ур-нию Поляни находят для $CF_3Cl$ $D = 79{,}5 \pm 2$ *ккал/моль*. Из литературных данных рассчитана теплота образования радикала $CF_3$ при 25° ($\Delta Hf = -120{,}5$ *ккал/моль*) и $D$ для $CF_3 - F$ и $CF_3 - CF_3$, равные 116,5 и 62 *ккал/моль* соответственно.

Г. Королев

**33520. Химическое строение и закономерности в теплотах сгорания жидких алканов и алкилбензолов. Сообщение II. Татевский В. М., Пентин Ю. А.,** Вестн. Моск. ун-та, 1954, № 3, 81—84

Теплоты сгорания жидких бензола и 66 образцов моно-, ди- и триалкилбензолов вычислены методом, основанным на представлении о типах и подтипах связей СС и СН. Сообщение 1 см. РЖХим, 1953, 9607.

А. Соколик

**33521. Измерение потенциалов возбуждения молекул при помощи ионного источника. Моминьи** (Measurement of molecular excitation potentials by means of an ion source. Momigny J.), J. Chem. Phys., 1956, **25**, № 4, 787 (англ.)

Описаны результаты экспериментов по определению потенциалов возбуждения He, Ne и CO методом электронного удара. Исследуемая частица испытывает два удара электронов (РЖХим, 1957, 3464): первый возбуждает ее, второй ионизует, причем потенциал появления соответствующего иона оказывается меньше потенциала ионизации частицы в основном состоянии на величину энергии возбуждения. Кривые появления регистрировались методом Моррисона (Morrison J., Chem. Phys., 1951, **19**, 1305), уровню возбуждения соответствовал излом на кривой. Совпадение со спектроскопич. значениями удовлетворительное в большинстве случаев. Для объяснения изломов на кривой появления Ne предположено, что первый удар электрона вызывает переход одного электрона **2** $p \to 3$ $s$ (или 3 $p$), второй удар второго электрона Так как полученное состояние неустойчиво, то происходит переход 3 $s$ (или 3 $p$) $\to 2$ $p$, а выделившаяся энергия удаляет оставшийся 3 $s$-(или 3$p$-) электрон. Для CO излом 9,5 *эв* соответствует пределу диссоциации на $C(3P) + O(3P)$; 11,3 — пределу диссоциации на $C(3P) + O('D)$ и состоянию $C'\Sigma^+$; 11,95 на $C('S) + O(^3P)$ 12,5 на $C('D) + O('D)$ и $F'\pi$ 13,0 — $g'\pi$; 13,6 диссоциации на $C(^3P) + O('S)$; 140,0 на $C('S) + O(^3D)$; 14,2 — потенциалу ионизации.

Е. Франкевич

**33522. Ионизационный потенциал свободного радикала OH. Фонер, Хадсон** (Ionization potential of the OH free radical by mass spectrometry. Foner S. N., Hudson R. L.), J. Chem. Phys., 1956, **25**, № 3, 602—603 (англ.)

Свободные радикалы OH получались в электрич. разряде и в молекулярном потоке направлялись в ионный источник масс-спектрометра. При добавлении в электрич. разряд в парах воды при давлении несколько *мм* рт. ст. молекулярного кислорода выход

радикалов OH возрастает в $\sim 2$ раза. Это объясняется р-цией $O_2$ и H из разряда на стенках. Потенциалы ионизации ($I$) определялись по расстояниям между кривыми ионизации исследуемых частиц и аргона, нанесенными в полулогарифмич. масштабе. Найдено: $I$ (OH) = 13,18 ± 0,1 *эв*, $I$ ($H_2O$) = 12,61 ± 0,1 *эв*, потенциал появления ($A$), $OH^+$ при ионизации $H_2O$, $-A(OH^+)$ = 18,19±0,1 *эв*. В предположении, что при диссоциативной ионизации $H_2O$ частицы-продукты не обладают кинетич. энергией и энергией возбуждения, вычислены следующие энергии диссоциации: $D(H-OH) = 116 \pm 5$ и $D(OH) = 103 \pm 5$ *ккал/моль*. Е. Франкевич

33523. **Метастабильные молекулы кислорода, образованные в электрическом разряде. Фонер, Хадсон** (Metastable oxygen molecules produced by electrical discharges. Foner S. N., Hudson R. L.), J. Chem. Phys., 1956, **25**, № 3, 601—602 (англ.)

Отмечено, что при впуске кислорода из разрядной трубки Вуда в ионный источник масс-спектрометра наблюдается значительный ионный ток при энергии электронов, которая меньше потенциэла ионизации $O_2$ в основном состоянии. По-видимому, в разряде в кислороде (давл. 4 *мм* рт. ст.) образуются метастабильные молекулы $O_2$ в состоянии $'\Delta_g$, переход из которого в состояние $^3\Sigma_g^-$ затруднен. Метастабильные молекулы $O_2$ переносятся в ионный источник в молекулярном потоке без столкновений. Зарегистрированы кривые ионизации $O_2$ при включенном и выключенном разрядах, и показано, что метастабильное состояние $'\Delta_g$ лежит выше основного на 0,93±0,1 *эв*. Грубая оценка относительного кол-ва молекул $O_2$ в состоянии $'\Delta_g$ в разряде дает величину 10—20%. Е. Франкевич

33524. **Потенциалы ионизации $NH_3$ и возбужденные состояния иона $NH_3^+$. Мак-Дауэлл** (Ionization potentials of ammonia and the excited states of the $NH_3^+$ ion. McDowell C. A.), J. Chem. Phys., 1956, **24**, № 3, 618 (англ.)

Обсуждается процесс, при котором происходит образование иона $NH_2^+$ из $NH_3: NH_3 + e = NH_2^+ + H + e$ (15,7 *эв*). Автор предполагает, что первоначально образуются ионы $NH_3^+$ в возбужденном состоянии $^2E$, которые затем диссоциируют на $NH_2^+$ и H в одном из колебательных состояний: $^2A_1$, $^2A_2$, или $^2E$, выбор между которыми пока не представляется возможным. В. Алексанян

33525. **Масс-спектр паров серы. Брадт, Молер, Дайблер** (Mass spectrum of sulfur vapor. Bradt Paul, Mohler Fred L., Dibeler Vernon H.), J. Res. Nat. Bur. Standards, 1956, **57**, № 4, 223—225 (англ.)

В масс-спектре паров серы зарегистрированы следующие относительные интенсивности различных ионов: $S^{32}$, 13,5; $S_2^{32}$, 100; $S_3^{32}$, 4,7; $S_4^{32}$, 8,1; $S_5^{32}$, 5,2; $S_6^{32}$, 3,2; $S_7^{32}$, 0,33; $S_8^{32}$, 5,4. По величинам изотопных пиков $m/e$ = 64, 65, 66, 68, рассчитан изотопный состав серы (в %): $S^{32}$ 95; $S^{33}$ 0,76±0,004; $S^{34}$ 4,22±0,01; $S^{36}$ 0,014. Так как измеренные потенциалы появления ионов $S_8^+$ и $S_2^+$ равны 8,9±0,2 и 8,3±0,2 *эв*, то, очевидно, $S_2^+$ не является осколочным ионом, а в парах серы присутствуют, наряду с $S_8$, молекулы $S_2$. Возможно, что последние образуются прк термич. диссоциации в ионизационной камере ($t$ камеры = 186°) молекулы $S_8$, так что пар состоит из $S_8$, $S_2$ и, возможно, из других молекул. Е. Франкевич

38526. ***Симм*-триазин. IV. Масс-спектр. Джадсон, Франсел, Уэйксел** (s-Triazine. IV. The mass spectrum. Judson C. M., Francel R. J., Weicksel J. A.), J. Chem. Phys., 1954, **22**, № 7, 1258—1259 (англ.)

Получен масс-спектр *симм*-триазина. Наиболее интенсивны пики иона, отвечающего исходной молекуле и $C_2N_2$, CN, $C_2N$, $CN_2$. Пиков $C_2N_3$ и $C_3N_2$ нет. Пики 24 и 25 и др. отнесены к продуктам перегруппировок. М. Дяткина

33527. **Масс-спектрометрическое изучение газовой фазы в системе B—$B_2O_3$. Инграм, Портер, Чупка** (Mass spectrometric study of gaseous species in the B—$B_2O_3$ system. Inghram Mark G., Porter Richard F., Chupka William A.), J. Chem. Phys., 1956, **25**, № 3, 498—501 (англ.)

Для исследования состава газовой фазы, находящейся в термодинамич. равновесии: 1) с конденсированной смесью B-$B_2O_3$ или 2) с чистым $B_2O_3$ при 1300—1500° K, использовалась эффузионная камера Кнудсена, соединенная с ионным источником масс-спектрометра. В масс-спектрах, соответствующих случаям 1 и 2, присутствуют пики $B^+$, $BO^+$, $B_2O_2^+$ и $B_2O_3^+$, причем путем сравнения масс-спектров, по потенциалам появления и по температурной зависимости ионных токов ($I$) показано, что ионы образуются в следующих процессах: $B_2O_3^+$ — ионизация $B_2O_3$; $B_2O_2^+$ — ионизация $B_2O_2$; $B^+$ и $BO^+$ — ионизация с диссоциацией. В случае 1 в газовой фазе присутствуют главным образом молекулы $B_2O_2$, обладающие, как показано, очень высокой стабильностью. Теплота испарения $B_2O_2$ рассчитана по температурной зависимости $I_{B_2O_2^+}$ и равна $\Delta H_{1400°} = 94 \pm 8$ *ккал*, ($\Delta H_{1500} = 93 \pm 8$ *ккал*). По давлению $B_2O_2$ и другим данным для р-ции $^2/_3$ B (тв.) + $^2/_3$ $B_2O_3$ (тв.) → $B_2O_2$ (газ.) вычислено $\Delta F_{1500}° = 30,9$ *ккал* и $\Delta S_{1500}° = 41,4$ *эв*. Для р-ции $^2/_3$ B (тв.) + $^2/_3$ $B_2O_3$ (газ) = $B_2O_2$ (газ) найдено, что $\Delta H_0° = 35,7 \pm 3,5$ *ккал*. Так как в газовой фазе не было обнаружено BO, то указан лишь нижний предел энергии диссоциации $B_2O_2$ (газ) → 2BO (газ), равный 99,6 *ккал*. Е. Франкевич

33528. **Удельная первичная ионизация в газах электронами средних энергий. II. Зоммермейер, Дрезель** (Die spezifische primäre Ionisation in Gasen durch Elektronen mittlerer Energie. II. Sommermeyer K., Dresel H.), Z. Phys., 1956, **144**, № 4, 388—395 (нем.)

Для изучения процессов ионизации электронным излучением в биологич. тканях измерялась первичная уд. ионизация в газах ($I$ — число ионов, образующихся на 1 *см* пробега электрона при давл. 1 *мм* рт. ст.), содержащих основные элементы, присутствующие в биологич. тканях (методику см. сообщение I, РЖФиз, 1956, 13936). Для энергий электронов 6,3; 15 и 30 *кэв* $I_{N_2}$ для $N_2$ равно 0,47; 0,22 и 0,133 соответственно. Метод дает на $\sim 5\%$ завышенные величины, так как двухзарядный ион считается за два. Относительная уд. первичная ионизация $i = I / I_{N_2}$, отнесенная к равной плотности электронов в ионизируемых частицах $i_{e(I)}$ (первая цифра), сравнивается с аналогичной величиной для полной ионизации $i_{e(I+II)}$ (вторая цифра) при энергии электронов 30 *кэв*: $N_2$ 1; 1; 110; $O_2$ 0,99; 1,05; 108; Ar 1,08; 1,06; 86,5; $CO_2$ 1,1; 1,04; 99; $SO_2$ 0,96; 1,02; 105; $H_2$ 1,95; 1,20; 74,4; $H_2O$ 1,47; 1,18; 78; $NH_3$ 1,68; 1,43; 72; $C_2H_2$ 1,65; —; 71,4; $C_2H_4$ 1,81; 1,16; 67; $CH_3Br$ 1,37; 1,22; 66,4; $CH_3J$ 1,13; 1,19; 71,6. Для тех в-в, у которых $i_{e(I)} > i_{e(I+II)}$, вторичная ионизация относительно меньше, чем у $N_2$. При использовании ф-лы для потерь энергии Бете — Блоха и полученных эксперим. результатов вычислена средняя потеря энергии на первичную ионизацию при энергии электронов 30 *кэв* ($\Delta E$) (третья цифра). Показано, что во всех биологич. в-вах первичная ионизация в 1,4—2 раза выше, чем в воздухе соответствующей плотности, а потери на ионизацию меньше. Е. Франкевич

33529. **Спектры излучения, возбужденные электронным и ионным ударами. Фан** (Emission spectra excited by electronic and ionic impact. Fan C. Y.), Phys. Rev., 1956, **103**, № 6, 1740—1745 (англ.)

Обзор работ автора по изучению спектров излучения разреженного воздуха, возбуждаемых ударами электронов (10—8000 *эв*) протонов (5—350 *кэв*) и ионов $He^+$ (10—450 *кэв*). В области высоких энергий заряженные частицы разного вида, но обладающие одинаковой скоростью возбуждают одинаковые спектры. В области малых энергий процессы обмена зарядами играют столь существенную роль, что возбуждаемые спектры различаются соответственно виду возбуждающих частиц. Относительные распределения интенсивностей полос отрицательной системы $N_2^+$ и системы Мейнеля $N_2^+$ при возбуждении частицами малой энергии заметно отличаются от предсказываемых принципом Франка — Кондона. Рассматривается роль передачи энергии в процессе обмена зарядами. Приводятся схемы эксперим. установок и спектры.

В. Дианов-Клоков

33530. **Экспериментальное доказательство существования нетермического распределения во вращательной структуре OH ($^2\Sigma^+$) в пламенах. Бройда, Костковский** (Experimental proof for the existence of nonthermal rotational distributions of OH ($^2\Sigma^+$) in flames. Broida Herbert P., Kostkowski Henry J.), J. Chem. Phys., 1956, **25**, № 4, 676—680 (англ.)

Определена роль самопоглощения для пламен с нетермич. распределением вращательной структуры полосы O—O OH. Изучение излучения (в одном и двух ходах) и поглощения OH в области 3064—3350 A для атмосферных пламен с большим самопоглощением, сильноразб. пламен и пламен низкого давления показывает, что для последних двух, в которых наблюдалось нетермич. распределение, самопоглощение пренебрежимо мало. Это приводит к заключению о реальности аномальных «температур» OH, обнаруженных в углеводородных пламенах пониженного давления и в сильноразб. пламенах при атмосферном давлении.

В. Дианов-Клоков

33531. **Вращательный анализ β′-полос ($B'^2\Delta - X^2\Pi$) молекулы NO. Мишер** (Rotationsanalyse der β′-Banden ($B'^2\Delta$—$X^2\Pi$) des NO-Moleküls. Miescher E.), Helv. phys. acta, 1956, **29**, № 4, 401—409 (нем.; рез. англ.)

На вакуумном спектрографе с дифракционной решеткой (дисперсия 0,62 A / *мм*) в области 1500—1900 A получено 8 β′-полос ($B'^2\Delta_i - X^2\Pi$) испускания NO. В спектре наблюдается характерная дублетная структура полос с 4 кантами. повторяющимися попарно через 121 $см^{-1}$, что соответствует расщеплению основного состояния $X^2\Pi$. Найденные константы состояния $B'^2\Delta_i$ (в $см^{-1}$): $T_e = 60364,5$, $\omega_e = 1216,6$, $X_e\omega_e = 15,88$, $B_e = 1,330$, $\alpha = 0,019$, $A = -2,4$, $r_e = 1,303$ A. Предполагается, что состоянию $^2\Delta$ отвечает электронная конфигурация $\sigma\pi^4\pi^2$.

В. Дианов-Клоков

33532. **Фотохимия в вакуумном ультрафиолете. Часть IV. NO на 1236 A. Зеликов, Ашенбранд** (Vacuum ultraviolet photochemistry. Part IV. NO at 1236 A. Zelikoff Murray, Aschenbrand Leonard M.), J. Chem. Phys., 1956, **25**, № 4, 674—676 (англ.)

Показывается, что рекомбинация ионов $NO^+$ с электронами и последующая диссоциация на N и O действительно имеют место при облучении NO резонансной линией криптона 1236 A. Процесс идет в следующем порядке: $NO + h\nu$ (1236 A) $\rightarrow NO^+ + e$, $NO^+ + e \rightarrow N + O$. На внутренние стенки реакционного сосуда наносились электроды из углеродной пудры. При наложении напряжения на электроды определялось наличие заряженных частиц в плазме. После экспозиции (несколько минут) образец анализировался на масс-спектрометре. Для измерения поглощения света применялся актинометр с $N_2O$. Часть III, РЖХим, 1957, 7610

В. Дианов-Клоков

33533. **Спектр поглощения жидкого кислорода в смесях с аргоном и криптоном (11 000—3300 A). Дианов-Клоков В. И.,** Оптика и спектроскопия, 1956, **1**, № 7, 862—866

В дополнение к исследованным ранее (РЖХим, 1956, 42304) смесям кислород-азот измерена зависимость интенсивностей полос спектра поглощения жидкого кислорода от его молярной конц-ии $C_{O_2}$ в смесях с Ar и Kr при $T = 77,8°$ K, в области 10 600—3300 A. При разведении жидкого кислорода его спектр ослабляется как целое, а полуширина и форма полос не показывает изменений. Коэфф. экстинкции полос $\varepsilon m$ зависят от $C_{O_2}$ нелинейно и различно для каждой из примесей ($N_2$, Ar, Kr). Исключением является группа полос 7640 и 6890 A ($^3\Sigma - {}^1\Sigma$), интенсивность которой относительно возрастает при малых $C_{O_2}$. Наблюдаемые явления объясняются в предположении, что наблюдаемый спектр поглощения отвечает лишь взаимодействию между молекулами кислорода, а $N_2$, Kr и Ar являются лишь нейтр. примесями. В. Дианов-Клоков

33534. **Ближний инфракрасный спектр излучения реакции H, $O_3$. Коутон, Мак-Кинли** (Near infrared emission spectrum of the H, $O_3$ reaction. Cawthon T. M., McKinley J. D. Jr), J. Chem. Phys., 1956, **25**, № 3, 585—586 (англ.)

Определены длины волн полос и линий в ближнем ИК-спектре излучения р-ции $H + O_3 \rightarrow O_2 + OH$ ($^2\pi$, $v = 9$), состоящем из обертонов гидроксила. Спектры фотографировались в области 14 500—10 000 $см^{-1}$ на стеклянном призменном спектрографе. Измерены положения линий $P$-ветвей 8 полос (7,2; 8,3; 4,0; 9,4; 5,1; 6,2; 7,3; 8,4). Энергия OH ($^2\pi$, $v = 9$) сравнима с полной энергией р-ции $H + O_3$. Фотографировался также спектр излучения р-ции озона и дейтерия (экспозиции до 16 час.). Полосы OD ($\Delta v = 5$) обнаружены не были, хотя приближенные расчеты позволяли ожидать при $v = 12$ их заметную интенсивность. Отсутствие полос OD объясняется малой вероятностью переходов. Были наблюдены «линия» 7595 A и диффузный кант полосы 7700 A, которые предположительно являются 0—0 и 1—1 запрещенными полосами кислорода $^1\Sigma_g^- - {}^3\Sigma_g^-$, причем такая идентификация основана на сравнении со спектром взрыва $CO$—$O_2$ (Hornbeck G. A., Hopfield H. S., J. Chem. Phys., 1949, **17**, 982). Сравнение интенсивностей полос испускания кислорода в реакциях cH и D может дать интересные сведения об их механизме.

В. Дианов-Клоков

33535. **Метод изучения электронных термов двухатомных молекул. Электронные термы и длины молекул щелочных металлов и их гидридов. Шифрин Ф. Ш.,** Докл. АН СССР, 1956, **110**, № 4, 549—551

Продолжена работа по изучению электронных термов (ЭТ) двухатомных молекул (РЖХим, 1956, 60727). Предложен метод, позволяющий систематизировать ЭТ (устанавливать номер, символ), выявлять существование ранее не обнаруженных ЭТ и предсказывать их приблизительные значения (или по величине ЭТ предсказывать длину молекулы). Применимость метода иллюстрируется данными, приведенными для щел. металлов и их гидридов. Е. Шусторович

33536. **Изучение спектра хемилюминесценции, происходящей в ходе разложения безводного гидразина. Новые соображения о происхождении α-полосы аммиака. Паннетье, Генбо** (Étude spectrale de la

chimiluminescence produite au cours de la décomposition de l'hydrazine anhydre. Considérations nouvelles sur l'origine de la bande α de l'ammoniac. Pannetier Guy, Guenebaut Henri), C. r. Acad. sci., 1956, **243**, № 17, 1205—1207 (франц.)

Вследствие невозможности поддерживать стабильным процесс термич. разложения безводн. гидразина спектральный анализ изучавшегося спектра хемилюминесценции производился путем накопления эффекта на одной и той же пластинке от 20 до 25 000 независимых последовательных разложений. В спектре вблизи 4200 А наблюдается группа диффузных полос, простирающихся в области длинных волн до границы чувствительности фотопластинок (5200 и 6500 А) (совпадает с α-полосами $NH_3$). В области 3360—3370 А слабо проявляются 2 главные полосы радикала NH. Полосы 2-й положительной системы азота отсутствуют, так же как и 2 диффузные полосы 5635 и 5670 А, относимые Шустером к молекуле $NH_3$ (Rimmer W. B., Proc. Roy. Soc., 1923, **109**, 696). Из сравнения со спектром хемилюминесценции гидразина, содержащего воду, оказавшегося подобным описанному выше, выводится заключение о неучастии в образовании спектра кислорода и о радикале $NH_2$ как наиболее вероятном излучателе полосы α-аммиака. В. Дианов-Клоков

**33537. Электронный спектр формальдегида. Бранд** (The electronic spectrum of formaldehyde. Brand J. C. D.), J. Chem. Soc., 1956, Apr., 858—872 (англ.)

Исследованы и интерпретированы спектры поглощения в области 2500—5500 А и флоуоресценции формальдегида и его моно- и дидейтеропроизводных. Спектр отнесен к электронному переходу в синглетное состояние $^{e}A''$. Анализ спектров приводит к выводу, что в возбужденном электронном состоянии молекулы имеют пирамидальное строение и принадлежат к группе симметрии $C_s$ (плоскостью симметрии является плоскость-биссектриса угла HCH). Волновая функция возбужденного состояния антисимметрична относительно этой плоскости. Переход разрешен, если изменение дипольного момента параллельно оси: малая интенсивность обусловлена изменением ядерной конфигурации и малым перекрыванием волновых функций. Разрешены колебательная и вращательная структура полос. Приводятся таблицы частот спектров поглощения и флуоресценции, а также таблицы частот колебаний основного и возбужденного электронных состояний молекул HCHO, DCHO, DCDO. Определены вращательные постоянные и геометрич. параметры верхнего состояния $A''C_s = (v = 0)$ : CH = = 1,09 А, CO = 1,32 А, HCH = 120°, HCO = 116° 30′ Рассмотрено расщепление, вызываемое инверсионным удвоением. М. Ковнер

**33538. Наличие у некоторых дизамещенных бензолов двух полос поглощения, связанных с внутримолекулярным переносом заряда. Танака, Нагакура** (Appearance of two intramolecular charge transfer absorphions observed with some disubstituted benzenes. Tanaka Jiro, Nagakura Saburi), J. Chem. Phys., 1956, **24**, № 6, 1274—1275 (англ.)

В спектрах поглощения орто- и метадизамещ. бензолов наблюдается две полосы поглощения 230—270 и 250—380 *мμ*, тогда как в спектрах парадизамещ. только одна полоса 230—280 *мμ*. Авторы показывают, что наблюдаемое различие можно следующим образом объяснить в рамках развиваемых ими представлений о природе этих переходов, как внутримолекулярного переноса заряда. В монозамещ. бензолах высшая занятая дважды вырожденная орбита бензола расщеплена и поэтому при переходах к дизамещенным следует ожидать в спектре двух полос поглощения, появляющихся за счет взаимодействия этих орбит ($H_{x_1}$ и $H_{x_2}$) с валентной орбитой $V_A$ второго заместителя. Расчет показывает, что у паразамещ. взаимодействие второй орбиты, $H_A$ с $V_{X_2}$ равно нулю, тогда как у орто- и метазамещ. оба взаимодействия отличны от нуля, что согласуется с эксперим. данными. В хорошем согласии с последними находятся также вычисленные значения сил осцилляторов соответствующих переходов. В. Алексанян

**33539. Спектры поглощения и строение некоторых твердых оксиазосоединений. Хаджи** (Absorption spectra and structure of some solid hydroxyazo-compounds. Hadži D.), J. Chem. Soc., 1956, July, 2143—2150 (англ.)

Исследованы ИК-спектры поглощения (СП) твердых 1-фенилазонафтола — 2(**I**), 2-фенилазонафтола — 1(**II**), 4-фенилазонафтола-1 (**III**), их дейтерированных аналогов и метиловых эфиров и 2-(**IV**) и 4-фенилазофенола (**V**) (для **I, II** и **IV** также в $CCl_4$, $CHCl_3$) и УФ-СП в УФ и видимой областях для **I, II** и **III**. Приведены ν (макс.) и кривые СП. Найдено, что в твердом состоянии **IV** и **V** являются истинными азосоединениями, тогда как **III** является монофенилгидразоном нафтохинона-1.4, а **I** и **II** — смесью обеих таутомерных форм. Для диагностич. целей наиболее важна полоса $\nu = 1500$ *см*$^{-1}$, характерная для гидразонной формы. А. Сергеев

**33540. Характеристичность электронных спектров поглощения молекул (к теории хромофоров). Шифрин Ф. Ш.,** Ж. аналит. химии, 1956, **11**, № 1, 33—43

Анализ эксперим. данных по спектрам поглощения показывает, что характеристичность некоторых хромофоров ($>C=O$, $>C=C<$) невелика. Причиной этого, по мнению автора, является то обстоятельство, что не учитываются ближайшие к хромофорной группе соседи, влияющие на характеристич. спектр хромофора. Автор предлагает конкретизацию хромофоров. Так, в случае хромофора $>C=C<$ предлагаются разные типы в зависимости от того, являются ли заместителями при двойной связи атомы H или группы $CH_3$. Изучение эксперим. данных показывает, что на положение полосы поглощения влияет число атомов, непосредственно связанных с $>C=C<$ и практически не влияет их расположение. Аналогичные типы конкретизированных хромофоров предложены для кетонов. Показано, что в некоторых случаях следует учитывать не только влияние ближайших связей, но и более отдаленных, т. е. провести дополнительную конкретизацию хромофоров. Автор показывает, как полученные им данные могут быть использованы для установления строения соединения по его спектру поглощения. В. Алексанян

**33541. Связь между конфигурацией и сопряжением производных дифенила. Часть VI. Алкилдифенилы. Эверитт, Холл, Тернер** (The relation between configuration and conjugation in diphenyl derivatives. Part VI. Some alkyldiphenyls. Everitt Pauline M., Hall D. Muriel, Turner E. E.), J. Chem. Soc., 1956, July, 2286—2290 (англ.)

Исследованы УФ-спектры поглощения (СП) 2,2′-диметил-(**I**), 2,2′-диэтил-(**II**), 2,2′-диизопропил-(**III**), 2,2′-ди-*трет*-бутил-(**IV**), 3,3′-диэтил-(**V**), 4,4′-диэтил-(**VI**) и 4,4′-диизопропил-(**VII**)-дифенила в 95%-ном спирте. Приведены $\lambda_{макс}$ " " " для **II—VI** — кривые СП. Для **I—IV** найдено, что интенсивность полосы ~ 227 *мμ* (А), обусловленной сопряжением бензольных колец, снижается от **I** к **III**, а для **IV** полоса исчезает. Поглощение между А и более длинноволновой полосой (258—271 *мμ*), имеющей тонкую структуру (Б), являющееся остаточной полосой сопряжения, сдвигается от **IV** к **I** с возрастанием интенсивности в сторону Б вплоть до ее частичного перекрытия и поглощения (в **II** и **I**) полос тонкой структуры 258 *мμ*, которые обусловлены наличием алкилбензольной груп-

пировки. Интенсивность Б снижается от **I** к **IV**. СП **V—VII** типичны для сопряженных дифенилов. **II** синтезирован тремя путями: а) 1-этил-2,4-динитробензол восстановлен $Na_2S_2$ или $(NH_4)_2S$ в 4-амино-1-этил-2-нитробензол, который диазотированием с последующим действием $H_3PO_2$ превращен в *о*-этилнитробензол (**VIII**); далее последний восстановлением Fe + HCl переведен в *о*-этиланилин (**IX**), т. кип. 210—211°, $n^{22,5}D$ 1,5598; ацетильное производное, т. пл. 112—113° (из водн. сп.); **IX** диазореакцией превращен в *о*-этилйодбензол (**X**), выход 80%, т. кип. 90°/12 *мм*; из **X** р-цией Ульмана (Cu, ~ 240°, 3 часа) получен **II**, выход 60%, т. кип. 142—143°/14—15 *мм*, $n^{25}D$ 1,5624; б) из **IX** по р-ции Зандмейера получен *о*-бромэтилбензол (**XI**); т. кип. 63—64°/8—9 *мм*, $n^{25}D$ 1,5476; **XI** переведен в *о*-$C_2H_5C_6H_4MgBr$ (**XII**); из последнего действием безводн. $CuCl_2$ получен **II**, выход 28%; в) из циклогексанона и $C_2H_5J$ в присутствии $NaNH_2$ в кипящем $C_6H_6$ получен 2-этилциклогексанон (**XIII**), выход 12%, т. кип. 68°/16 *мм*; семикарбазон, т. пл. 163° (из сп.); побочно образуется 2,2-диэтилциклогексанон, т. кип. 84—90/13 *мм*; семикарбазон, т. пл. 202—203° (из сп.); взаимодействием **XIII** с **XII** в эфирном р-ре (~ 35°, 20 час.), с последующей дегидратацией (HCOOH, кипячение 4 часа) и дегидрированием серой получен **II**. **III** сентезирован следующим образом: *п*-изопропилбензойная к-та нитрованием превращена в 3-нитро-4-изопропилбензойную к-ту (**XIV**); действием на **XIV** $SOCl_2$, а затем $CH_3OH$ получен метиловый эфир (МЭ) **XIV**, который восстановлением Sn + HCl в $CH_3OH$ переведен в МЭ 3-амино-4-изопропилбензойной к-ты (**XV**), N-бензоильное производное, т. пл. 118°; из **XV** диазореакцией получен МЭ 3-йод-4-изопропилбензойной к-ты (**XVI**), выход 66%, т. кип. 140—142°/7 *мм*; $n^{25}D$ 1,5780; свободная к-та, т. пл. 173—174°; **XVI** по р-ции Ульмана (Cu, 270—275°, 50 мин.) дал МЭ 6,6′-диизопропилдифенилдикарбоновой-3,3′ к-ты (**XVII**), выход 81%, т. пл. 143—144° (из $CH_3OH$); омылением **XVII** — $C_2H_5ONa$, свободная к-та **XVII**, т. пл. 323—324° (из $CH_3COOH$); нагреванием в хинолине в присутствии Cu (10 час) **XVIII** переведена в **III**, т. пл. 67—68° (из сп.). **V** синтезирован следующим способом: из **VIII** получен 3,3′-диэтилбензидин (**XIX**); дебензилиденовое производное, т. пл. 129—130°; дисалицилиденовое производное, т. пл. 157—158° (из циклогексана или бнз.); диазотированием и последующим действием $H_3PO_2$ **XIX** переведен в **V**, т. кип. 154—155°/9—10 *мм*, $n^{25}D$ 1,5768. **VI** синтезирован 2 способами: а) из *п*-этиланилина по Вилльгеродту получен *п*-йодэтилбензол (**XX**), т. кип. 87—88°/9 *мм*, $n^{25}D$ 1,5888; **XX** р-цией Ульмана превращен в **VI**, т. пл. 83° (из сп. или $CH_3OH$); б) по р-ции Зандермайера получен *п*-бромэтилбензол (**XXI**), выход 42%, т. кип. 93—94/23 *мм*, $n^{25}D$ 1,5449; **XXI** переведен в *п*-$C_2H_5C_6H_4MgBr$, из которого действием $CuCl_2$ получен **VI**. Восстановлением *п*-нитроизопропилбензола получен соответствующий амин (**XXII**); ацетильное производное, т. пл. 104—105°; бензоильное производное, т. пл. 162,5—163°; диазореакцией из **XXII** получен *п*-йодизопропилбензол (**XXIII**), т. кип. 86—92°/5—6 *мм*, $n^{25}D$ 1,5725; **XXIII** р-цией Ульмана (Cu, 260—270°, 45 мин.) переведен в **VII**, т. кип. 155—160°/4,5 *мм*, т. пл. 65—66° (из сп.). Часть V см. РЖХим, 1957, 26799. А. Сергеев

**33542. Исследование ультрафиолетовых спектров поглощения некоторых метилфенил- и дифенилсульфидов. Руццьер, Тундо** (Osservazione sugli spettri di assorbimento u. v. di alcuni metil-fenil- e difenil-solfuri. Ruzzier L., Tundo A.), Boll. scient. Fac. chim. industr. Bologna, 1956, **14**, № 1, 6—16 (итал.)

Получены УФ-спектры производных тиоанизола (**I**): *о*-окси-*п*-окси- (**II**), *о*-метокси-, *п*-метокси- (**III**), *о*-амино-, *п*-амино-, *о*-диметиламино-, *п*-диметиламино-; производных дифенилсульфида (**IV**): *о*-окси-; *п*-окси-, *о*-метокси-, *п*-метокси-, *о*-амино-, *п*-амино-, *о*-диметиламино-, *п*-диметиламино-, в циклогексане, спирте, HCl, NaOH. Все изученные соединения поглощают в области 220—300 *мμ*. Заместители оказывают батохромное действие на спектры **I** и **IV**. При одинаковом заместителе спектр **I** изменяется больше, чем **IV**. Батохромное

$$o,n\text{-}\ddot{X}\text{—}C_6H_4\text{—}\ddot{\underset{..}{S}}\text{—}CH_3 \longleftrightarrow \overset{+}{X}\text{=}C_6H_4\text{=}\ddot{\underset{..}{S}}^{-}\text{—}CH_3 \quad (1)$$

$$o,n\text{-}\ddot{X}\text{—}C_6H_4\text{—}\ddot{\underset{..}{S}}\text{—}C_6H_5 \longleftrightarrow o,n\text{-}\overset{+}{X}\text{=}C_6H_4\text{=}\ddot{S}\text{=}\overset{-}{C_6}H_5 \quad (2)$$

действие заместителей объясняется смещением электронов по схемам (1) и (2). В различных р-рителях кривые поглощения различаются только отдельными деталями. В р-ре HCl спектры аминопроизводных совпадают со спектрами **I** и **IV**. Группы OH и $OCH_3$ имеют одинаковый индуктивный эффект и поэтому OH- и $OCH_3$-производные **I** и **IV** в р-ре циклогексана дают одинаковые спектры. В р-ре NaOH индуктивное действие группы OH усиливается и спектр OH-производных имеет большую интенсивность, чем в р-ре циклогексана. Так напр., lg ε для полосы 258 *мμ* в р-ре циклогексана для **II** 3,86, для **III** 3,93, в р-ре NaOH соответственно 4,17 и 4,03. Спектры $NH_2$-производных мало отличаются от OH-производных. Для *п*-$NH_2$-производных в р-ре циклогексана характерно четкое разделение полосы возле 255 *мμ* на 256 *мμ* и 275 *мμ*. В орто-положении все заместители и особенно $N(CH_3)_2$ нарушают электронные переходы в **I** и **IV** и изменяют спектры. С. Самойлов

**33543. Исследования в области теории красителей: сетоблау VE пространственно затрудненный триметилкристаллвиолетт. Тейлаккер, Бергер** (Untersuchungen zur Farbstofftheorie: Sétoblau VE, ein sterisch behindertes Trimethyl — kristallviolett. Theilacker Walter, Berger, Wilhelm), Chem. Ber., 1956, **89**, № 4, 965—970 (нем.)

Экстрагированием водой бутанольного р-ра сетоблау — двойной соли 4,4′, 4″-тридиметиламино-2, 2′, 2″-триметилтрифенилметилхлорида и хлористого цинка, с последующей упаркой водн. р-ра получено основание трифенилметанового красителя (**I**), аналога кристаллич. фиолетового (**II**), отличающееся от него наличием в каждом ядре метильной группы в ортоположении к центральному атому углерода. Сравнение спектров поглощения в лед. уксусной к-те на основании **I** λ (макс.) 606 *мμ*, ε (макс.) 3,75), **II** (λ (макс.) 584 *мμ*, ε(макс.) 4,98) и малахитового зеленого (**III**) (λ(макс.) 625 *мμ*, ε(макс.) 4,75) показывает, что по своему поглощению **I** стоит между последними двумя красителями. Малая интенсивность поглощения **I** связана с наличием пространственных затруднений. Общее сходство кривых поглощения **I** и **III** и близость их λ(макс.) связывается с особенностями пространственного расположения фенильных ядер в **I**. Предполагается, что два ядра сравнительно незначительно отклоняются от плоскостного расположения, так как орто-метильные группы расположены на внешних сторонах колец. Это приводит к полному выводу из плоскости третьего кольца, в результате чего нарушается сопряжение диметиламиногруппы этого кольца с остальными, и система напряженных связей становится подобной системе **III**, в котором имеются только две диметиламиногруппы, а третье фенильное ядро не имеет заместителя. Н. Спасокукоцкий

**33544. Отделенные хромофорные системы. XXIX. Сравнительные спектроскопические исследования 4-нитробензилиденовых и 4-нитробензильных производных ароматических аминов. Измаильский**



26

XUM

В. А., **Смирнов Е. А.**, Ж. общ. химии, 1955, 25, № 7, 1400—1412

Исследованы спектры поглощения (СП) спирт. р-ров и спектры отражений (СО) порошков бензилиденанилина (I), бензиланилина (II) и ряда их замещенных, содержащих в положении 4′ бензилиденового или бензильного кольца нитрогруппу, а в положении 4 анилинового кольца — электронодонорные группы $CH_3$, $OCH_3$ и OH. В СП I и II имеются 3 полосы: α — длинноволновая, β — средняя и γ — коротковолновая. Интенсивность α-полосы II и всех его производных мала. Введение нитрогруппы в бензилиденовый остаток I вызывает батохромное смещение α- и β-полос на ~40 *мμ*. Введение электронодонорных групп вызывает батохромный сдвиг α-полосы и гипсохромный сдвиг β-полосы, причем величины сдвигов определяются электроположительностью группы и образуют ряд $CH_3 < OCH_3 < OH$. В случае производных бензиланилина также наблюдается смещение α-полосы, но гораздо меньшее по величине; положения β- и γ-полос не изменяются. β-полоса приписывается электрофильной части молекулы, γ-полоса — электронодонорной. Сравнение СП и СО соответствующих производных I и II показывает, что р-ры производных I поглощают в более длинноволновой области, чем р-ры производных II, тогда как в порошках производные II окрашены глубже. Это объясняется тем, что в I и его производных поглощение света определяется внутримолекулярным (эндомолекулярным) взаимодействием электроноакцепторной и электронодонорной частей молекулы, возможным вследствие наличия соединяющей их сопряженной азометиновой цепи, тогда как в случае II и его производных это взаимодействие межмолекулярное (экзомолекулярное) и, естественно, оно сильней проявляется в кристаллич. состоянии. Окраска производных II в р-ре также приписывается экзомолекулярному взаимодействию. Предположение о возможности в этом случае внутримолекулярного взаимодействия посредством σ,π-сопряжения в аминометиленовой группе отвергается на том основании, что β-(4-нитрофенил) этиланилин, в котором σ, π-сопряжение невозможно, окрашен даже глубже соответствующего ему 4-нитробензиланилина. Сообщение XXVIII см. РЖХим, 1956, 60748. Н. Спасокукоцкий

**33545. Влияние окружения на цвет некоторых мероцианинов. Хиршберг, Нотт, Фишер** (Environmental influences and the colour of some merocyanines. Hirshberg Yehuda, Knott E. B., Fischer Ernst), J. Chem. Soc., 1955, Oct., 3313—3321 (англ.)

Исследованы спектры поглощения (СП) в области 350—600 *мμ* р-ров ряда внутриионоидных красителей — оснований оксирилов и мероцианинов — в спирте при различных конц-иях и т-рах от 26 до —110°, в смесях спирта с водой (1 : 1 и 1 : 9), в присутствии к-ты или слабого основания. Все красители по своим свойствам разделены на 2 группы: 1) имеющие 2 полосы поглощения, отстоящие друг от друга на 100—140 *мμ* и 2) имеющие только одну полосу. В 1-й группе прибавление к-ты, уменьшение конц-ии красителя, увеличение содержания воды в р-рителе и понижение т-ры вызывают уменьшение ε (макс.) длинноволновой полосы и увеличение ε (макс.) коротковолновой. Прибавление основания оказывает противоположное действие. Красители 2-й группы не чувствительны к влиянию всех этих факторов. Наконец, имеется промежуточная группа (3), чувствительная к к-те, но мало чувствительная к охлаждению и не чувствительная к эффекту разбавления. Все исследованные красители дают гипсохромные смещения длинноволновой полосы при разбавлении спирта водой. К 1-й группе относятся основания: 1-этил-2-(2′-оксинафтостирил) бензтиазола, 3-этил 2-(2′-оксинафтостирил), 1-этил 2-(4′-оксистирил), 1-этил 4-(4′-оксистирил), 1-этил-2-(2′-оксистирил) хинолинов, 1-этил-4-(4′-оксистирил)-1-этил-2-(4′оксистирил). 1-этил-2-(2′-оксистирил и 1-этил-4-(2′-оксистирил) пиридинов. Ко 2-й группе диметилмероцианины: 1-этилхино-(4)-3′,1-этилпиридо-(2)-3′,1-этилхино-(2)-3′,1-этилпиридо-(4)-3′- карбэтоксиметилроданинов, 1-этилхино-(2)-2′-5-оно, 1-этилхино-(4)-2′-5-оно-, 3-этил-тиа-2′-этилмеркаптотиазолин-5-оно и 1,3,3-триметилиндо-N,N′-диэтилтиобарбитуров. К 3-й группе: 1-этил-4-(3′-нитро-4′-оксистирил) хинолина, 3-этил-2-(3′-нитро-4′-оксистирил) бензтиазола, 1,3,3-триметил-2-(3′-нитро-4′-оксистирил) индоленина, 1-этил-2-(3′-нитро-2′-оксистирил) хинолина, 1-этил-4-(3′-нитро-2′-оксистирил) пиридина и 3-этил-2-(3′-нитро-2′-оксистирил) бензтиазола. Красители 1-й группы являются довольно сильными основаниями и описанные для этой группы явления объясняются солеобразованием с р-рителем, усиливающимся при разбавлении и понижении т-ры, что подтверждается противоположным эффектом от прибавления основания. Устойчивость соединений 2-й группы связана с их значительно меньшей полярностью. Соединения 3-й группы, содержащие нитрогруппу в кислотном остатке, более полярны, чем аналогичные соединения 1-й группы и ослабление их способности к солеобразованию связано с усилением кислотности остатка. Н Спасокукоцкий

**33546. Строение и поглощение света обратимо-полимерных форм псевдоизоцианина. Циммерман, Шейбе** (Zur Konstitution und Lichtabsorption der reversibel polymeren Form des Pseudoisocyanins. Zimmermann H., Scheibe G.), Z. Elektrochem., 1956, 60, № 6, 566—569 (нем.)

При спектроскопич. исследовании р-ров псевдоизоцианина (I), образующего, как показано ранее (Scheibe G., Z. Elektrochem. angew. phys. Chem., 1948, 52, 283), при достаточных конц-иях нитевидные ассоциаты, в которых молекулы I плоско накладываются одна на другую под углом к оси полимера, найдены: необычно узкая полоса поглощения (ПП), батохромно сдвинутая относительно ПП исходного I на ~ 20 А, и полоса флуоресценции (при той же λ) с малой продолжительностью жизни. Наличие узкой ПП обусловлено обратимо-полимерными формами I. Низшая граница средней степени полимеризации *n*, установленная из поглощения $E_{pn}$ по ур-нию $\lg\ E_{pn}/d = n \lg C_0 + \lg \varepsilon_{pn} - \lg K$, равна 3, следовательно, для отдельных ассоциатов возможно значение $n = 2$. На основании распределения энергии отдельные осцилляторы в полимере согласованы, следовательно, положение ПП для ассоциатов с $n = 2$—3 должно быть иным, чем для *n* порядка нескольких сотен. Возникновение «полимерной» ПП и ее свойства объяснены для модели полимерного I, выведенной из рентгенографич. измерений (Hoppe W., Kolloid-Z., 1942, 101, 300; 1944, 109, 21, 27), соотношением уровней энергии основного и возбужденного состояний и направлением поляризации отдельных переходов. Приведены кривые спектров поглощения I для р-ров при 20 и —183°. А. Сергеев

**33547. Об основности некоторых азотсодержащих гетероциклов в возбужденном состоянии. Матага, Кайфу, Кондзуми** (On the base strength of some nitrogen heterocycles in the excited state. Mataga Noboru, Kaifu Yozo, Koizumi Masao), Bull. Chem. Soc. Japan, 1956, 29, № 3, 373—379 (англ.)

Исследованы спектры поглощения и флуоресценции р-ров хинолина, акридина и 2,8-диаминоакридина в воде (при различных значениях pH), *н*-гексане, $CCl_4$, бензоле, бутилацетате, бутиловом спирте, этиловом спирте и пиридине. Найдено, что при уменьшении pH в спектрах поглощения и флуоресценции наблюдается смещение полос, соответствующее образованию ионов **типа $AH^+$, а в случае** 2,8-диаминоакридина — ионов

типа $AH_2^{2+}$ и $AH_3^{3+}$, причем смещение полос в спектрах флуоресценции происходит при больших значениях pH, чем в спектрах поглощения. Последнее обстоятельство авторы объясняют тем, что в возбужденном состоянии, вследствие увеличения полярности молекул, исследованные соединения являются более сильными основаниями, чем в основном состоянии. В спектрах поглощения р-ров хинолина и акридина в р-рителях, способных к отдаче протона, наблюдаются такие же изменения, как и в водн. р-рах при различных pH. Выход флуоресценции р-ров акридина и хинолина в *н*-гексане, бензоле, $C_2H_5OH$ и $C_4H_9OH$ значительно ниже, чем у р-ров в воде (у р-ров акридина в *н*-гексане флуоресценции не наблюдается). В то же время в р-рах 2,8-диаминоакридина в бензоле наблюдается интенсивная флуоресценция. Найденное различие в поведении объясняется энергетич. близостью $n-\pi^*$ и $\pi-\pi^*$ переходов у акридина и хинолина, которые, напротив, заметно удалены друг от друга в 2,8-диаминоакридине. Предложенное объяснение подтверждается наблюдением в спектре паров хинолина в непосредственной близости к полосе $\pi-\pi^*$ перехода трех линий 3125, 3130 и 3133 А $n-\pi^*$ перехода.
В. Алексанян

**33548. К вопросу о термохромии. IV. Дибензодегидродиантроны и дегидродиантрон-3-карбоновая кислота. Тейлаккер, Кортюм, Эллихаузен, Вильский** (Zur Frage der Thermochromie. IV. Mitteil. Dibenzo-dehydrodianthrone und Dehydrodianthroncarbonsäure-(3). Theilacker Walter, Kortüm Gustav, Elliehausen Heinrich, Wilski Hans), Chem. Ber., 1956, **89**, № 6, 1578—1592 (нем.)

Для исследования влияния пространственных затруднений на способность производных дегидродиантрона (I) к термохромии синтезированы 3,4,5′,6′-дибензо- (II), 2,3,6′,7′-дибензо- (III) и 1,2,7′,8′-дибензодигидродиантроны (IV). Из них **II** термохромен, хотя несколько меньше, чем **I**, **III** обладает этим свойством лишь в слабой степени, а **IV** вообще нетермохромен. Неспособность **IV** к термохромии связана с пространственными затруднениями, что подтверждается также тем, что при освещении пиридиновых р-ров **II** и **III** образуются соответствующие дибензонафтодиантроны, тогда как **IV** остается неизменным. Так как **I**, **II**, **III** и **IV** плохо растворимы даже в горячем диметиловом эфире фталевой к-ты (ДМФ), то для более детального спектроскопич. изучения термохромии синтезированы 3-карбоксидегидродиантрон (V) и его метиловый эфир (VI). Окрашенная форма Б, содержание которой увеличивается с ростом т-ры, имеет в случае р-на **VI** в ДМФ λ(макс.) 653,6 *мμ*, как у **I**. Из графика зависимости $\lg\varepsilon$ от $1/T$ определен для $T\to\infty$, т. е. 100% формы Б, $\lg\varepsilon = 3,55 \pm 0,15$. Отсюда по ф-ле $\alpha = \varepsilon/\varepsilon_\infty$ вычислено процентное содержание формы Б в **VI** при 210°, равное 9,8%, и теплота перехода, равная 2,4 *ккал/моль*. Магнитными измерениями показано, что содержание бирадикальной формы **VI** при 21° составляет ~ 0,5%, а при 210° ~ 1,6%, тогда как определенное спектроскопически содержание формы Б соответственно ~2 и 10%. Следовательно, форма Б в основном диамагнитна. К р-ру 50 *г* 1,2-бензантрахинона (**VII**) в 500 *мл* конц. $H_2SO_4$ при охлаждении постепенно добавляют 12 *г* порошка Al. Через 5—6 час. р-р выливают на лед, осадок высушивают и перекристаллизовывают из уксусноэтилового эфира — бесцветные иголочки, 1,2-бензантрона (**VIII**), т. пл. 131—132°. В смесь 250 *мл* гликоля, 70 *г* безводного $Na_2SO_3$ и 40 *г* NaOH при интенсивном перемешивании и кипячении вносят 30 *г* **VII**. Через 6 час. смесь выливают в $H_2O$, нейтрализуют $H_2SO_4$, осадок отделяют и переосаждают из $CH_3COOH$. Получены сине-черные иглы 3,4-бензантрона (**IX**) с выходом 79%. После многократной перекристаллизации из $CH_3COOC_2H_5$ получены бесцветные иглы, т. пл. 169—170°. Из **VIII**, **IX** и 2,3-бензантрона (**X**) окислением $FeCl_3$ в кипящей уксусной к-те получены 3,4,3′,4′- (**XI**) — бесцветные иглы, т. пл. 243—246° (разл.), выход 47—53%, 1,2,1′,2′-(**XII**) — желтоватые иглы, т. пл. 253—255° (разл.), выход 60—64%, и 2,3,2′,3′-дибензодиантроны (**XIII**) — оранжево-красные листочки, т. пл. 295—297°, выход 77—84%. Кипячением **XI**, **XII** и **XIII** с KOH в смеси гликоля с его монометиловым эфиром получают р-ры соответствующих диантранолов, которые далее окисляют персульфатом калия (водн. р-р) соответственно до **II**, т. пл. 313°; **IV** — т. пл. 352—353° и **III** — т. пл. 336°. Для получения **V** смесь 1 моля антрон-2-карбоновой к-ты с 1,5 моля антрона окисляли с помощью $FeCl_3$. При этом вместе с диантрон-3-карбоновой к-той (**XIV**) получаются также значительные кол-ва диантрона (**XV**) и диантрон-3,3′-дикарбоновой к-ты (**XVI**). Смесь обрабатывают 10%-ным KOH, причем **XV** не растворяется. Фильтрат окисляют 8%-ным р-ром персульфата калия, причем выпадает калиевая соль **V**. Осадок обрабатывают соляной к-той и для отделения от дегидродиантрон-3,3′-дикарбоновой к-ты (**XVII**) растворяют в пиридине и разбавляют 3-кратным объемом воды. Осаждается пиридиновая соль **V**, после разложения которой HCl получают **V**, тонкие зелено-желтые кристаллы (из диоксана), т. пл. 282° (разл.). Из **V** с помощью диазометана в р-ре хлороформа получают **VI** — желто-зеленые кристаллы (из ацетона), т. пл. 281—282° (разл.). Сообщение III см. РЖХим, 1955, 13390.
Н. С.

**33549. Реакция 8-оксихинолина с Ce(3+). Уэндландт** (Reaction of 8 — quinolinol with cerium (III). Wendlandt Wesley W.), Science, 1956, **124**, № 3224, 682—683 (англ.)

Получены спектры поглощения внутрикомплексных соединений 8-оксихинолина (I) с Ce(3+) и Ce(4+). В р-рах в 1 н. HCl $Ce(C_9H_6NO)_3$ и $Ce(C_9H_6NO)_4$ имеют одинаковые спектры поглощения с максимумами при 312 и 360 *мμ*, совпадающими с максимумами поглощения р-ра **I** в 1 н. HCl; очевидно, внутрикомплексные соединения **I** с Ce(3+) и Ce(4+) полностью диссоциированы в сильнокислом р-ре. В р-ре $CHCl_3$ $Ce(C_9H_6NO)_4$ дает спектр с тремя максимумами: при 307, 370 и 480 *мμ*; по-видимому, первые два связаны с наличием **I** в р-ре, а максимум при 480 *мμ* характерен для комплекса и может быть использован для качеств. и колич. определений Ce в присутствии редкоземельных элементов. Комплекс **I** с Ce(3+) мало растворим в $CHCl_3$.
И. Слоним

**33550. Спектр флуоресценции $Pu^{3+}$ в $LaCl_3$. Каннингем, Грун, Конуэй, Мак-Лафлин** (Fluorescence spectrum of $Pu^{+3}$ in $LaCl_3$. Cunningham B. B., Gruen D. M., Conway John G., McLaughlin Ralph D.), J. Chem. Phys., 1956, **24**, № 6, 1275 (англ.)

Исследован спектр флуоресценции $LaCl_3$, содержащего 0,1% $Pu^{3+}$, возбужденный под действием распада $Pu^{3+}$. По сравнению с $Am^{3+}$ (РЖХим, 1955, 74112) интенсивность свечения много меньше. В спектре найдены линии, совпадающие с линиями поглощения и представляющие собой переходы из возбужденных электронных состояний на основной уровень $^6H_{5/2}$.
В. Алексанян

**33551. К вопросу о строении сплошных спектров сложных молекул. Непорент Б. С.**, Ж. физ. химии, 1956, **30**, № 5, 1048—1061 (рез. англ.)

На основе более ранних работ (Непорент Б. С., Изв. АН СССР, сер. физ., 1951, **15**, 533; Ж. эксперим. и теор. физики, 1951, **21**, 172; Непорент Б. С., Степанов Б. И., Усп. физ. наук, 1951, **43**, 380) теор. рассмотрен вопрос о характере внутримолекулярных процессов, приводящих к расширению электронных уровней и как след-



2*

ствие этого к образованию спектров затухания (СЗ) (РЖХим, 1954, 26681; 1955, 20580, 42376; 1956, 21702). Показано, что сужение конфигурационного распределения (оно определяет ширину модуляционных спектров), являющееся одним из условий образования СЗ, происходит вследствие деформации π-электронного облака при введении в молекулу активных замещающих групп, т. е. переход к СЗ происходит при нарушении симметрии остова молекулы. На основании предыдущих работ (Непорент Б. С., Ж. физ. химии, 1939, **13**, 965; 1950, **24**, 1219; РЖХим, 1956, 22062) делается вывод, что положение электронных уровней молекулы, которой свойственны СЗ, зависит от ее электронного состояния вследствие сильной связи электронного облака с ядерной конфигурацией. Поглощение или излучение кванта может вызвать, по мнению автора, смещение π-электронного облака, за которым должны следовать существенные изменения конфигурации молекулы (нарушается соответствие свойств симметрии электронного облака и ядерной конфигурации молекулы), которые, в свою очередь, сопровождаются дальнейшей перестройкой ее электронного облака и, в результате, образованием новой системы электронных уровней. В случае модуляционных спектров соответствие свойств электронной системы и конфигурации молекулы не изменяется и дальнейшей перестройки электронного облака не происходит. Предложена схема уровней, требующая легкости переходов без излучений и запрещающая как переходы с излучением или поглощением энергии, так и обратные переходы без излучений. Указывается, что явления термохромии и фотохромии описываются подобной системой уровней, только при этом взаимодействия между двумя состояниями слабее, а сами состояния выражены резче. По мнению автора, его схема отличается от других только значением вероятностей переходов без излучений между системами уровней. Подчеркивается, что не учитывалась роль колебательной энергии во всех процессах и рассматривались лишь предельные соотношения в СЗ. По мнению автора, модуляционные спектры могут быть описаны линейным, а СЗ — нелинейным осцилляторами. О. Гайсинская

**33552. Стабилизация возбужденных молекул. I. Передача энергии молекулам водорода. Б у д а р, Д ю б у а** (Stabilization of energy-rich molecules. I. Energy transfer with hydrogen. B o u d a r t M., D u b o i s J. T.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 2, 223—229 (англ.)

Рассматривается явление усиления флуоресценции паров ароматич. соединений, обнаруженное и подробно исследованное Б. С. Непорентом (Ж. физ. химии, 1947, **21**, 1111; 1950, **24**, 1219), на примере β-нафтиламина. Получена зависимость выхода флуоресценции от числа столкновений $z$ с молекулами постороннего газа $F(z) = [K_a K_f \tau_1 [M] / (1 + \tau_1 z)] \{1 + \tau_2 z / (1 + \tau_2 z) + \tau_2\tau_3 z^2 / [(1 + \tau_2 z)(1 + \tau_2 z)] + \ldots + [\tau_2\tau_3 \ldots \tau_n z^{n-1}] / [1 + \tau_2 z) \ldots (1 + \tau_{n-1} z)]\}$, где $K_a$, $K_f$ — вероятности поглощения и испускания кванта света молекулой M, $\tau_1$ — время жизни возбужденного состояния молекулы M, $\tau_n$ — то же после $(n-1)$-го столкновения с молекулами постороннего газа. На основании эксперим. данных, полученных Непорентом, пользуясь выведенным соотношением $F(z)$, авторы определяют величины $E$ — доли колебательной энергии, передаваемой возбужденной молекулой (β-нафтиламином) молекуле посторонних газов: $H_2$, He, $N_2$, $NH_3$ и др. Проведенный теоретич. расчет позволяет авторам подтвердить некоторые выводы, сделанные Непорентом: чем сложнее молекула постороннего газа, тем больше величина $E$; при увеличении давления постороннего газа, т. е. при $z \to \infty$, кривая $F(z)$ приближается к предельной величине, равной $\tau_n / \tau_1$, где $\tau_n$ и $\tau_1$ — времена жизни возбужденных состояний молекулы после $n$-го и первого столкновений. Пользуясь методикой, подобной методике Б. С. Непорента, авторы экспериментально определили величину $E$ для дейтерия $E = 70$ *см*$^{-1}$ и газообразного $SF_6$ ($E = 570$ *см*$^{-1}$). Е. Ануфриева

**33553. Общие формулы для элементов матрицы кинетической энергии плоских колебаний плоских молекул. С и м а н о у т и** (General formulas for kinetic energy matrix elements of in-plane vibration in planar molecules. S h i m a n o u c h i T a k e h i k o), J. Chem. Phys., 1956, **25**, № 4, 660—661 (англ.)

Выведены ф-лы, выражающие элементы $G$-матрицы кинетич. энергии через величины, обратные массам атомов и равновесным длинам связей, и через равновесные углы между связями. Рассмотрен пример пятиатомной плоской молекулы. М. Ковнер

**33554. Приближенное вычисление нормальных частот сходных молекул. Н а к а г а в а** (類似分子の基準振動数の近似計算について. 中川一朗), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1955, **76**, № 3, 336—340 (япон.)

Для некоторой молекулы, называемой материнской, задача о нормальных колебаниях предполагается решенной. Тогда частоты колебаний родственной молекулы вычисляются путем применения теории возмущений, приводящей к ф-ле: $\lambda_i = \lambda_i^0 + H'_{ii} + \Sigma_{i \neq k} \times H'_{ik} H'_{ki} / (H_{ii} - H_{kk})$; $H = (L^\circ)^{-1} GFL^\circ = (L^\circ)^{-1\circ} G^\circ F^\circ L^\circ + H'$; $\lambda_i^0$ и $L^\circ$ — квадраты частот и матрица коэффициентов формы колебаний материнской молекулы; $G$, $F$ — матрицы Вильсона для исследуемой молекулы. Если последняя обладает осью внутреннего вращения, то $H$ можно представить в виде $H = H_0 + H_\theta$, где $H_0$ не зависит от угла вращения θ и $H_\theta = \alpha_1 \cos\theta + \alpha_2 \sin\theta$. В интервалах 0—90° и 90—180° соответственно применяются нормальные координаты *транс*-формы и *цис*-формы материнской молекулы. В качестве таковой выбрана молекула $ClCH_2CH_2Cl$ и по изложенному методу вычислены частоты колебаний $BrCH_2CH_2Br$ при углах 0°, 30°, 60°, 90°, 120°, 150°, 180°. При углах 0° и 120° вычисленные частоты сопоставлены с их истинными значениями. Аналогичным способом вычислены частоты колебаний молекул $ClCH_2CH_2Br$ и $ClCH_2CH_2OH$. Частоты, соответствующие различным значениям θ, табулированы. Правильность вычисления контролируется с помощью правила произведений и правила сумм, которые хорошо соблюдаются. М. Ковнер

**33555. Силовые постоянные молекулы $XY_4$. С у н д а р а м** (Force constants of molecules of $XY_4$ type. S u n d a r a m S.), Sci. and Culture, 1956, **21**, № 12, 739 (англ.)

Методом $F$ — $g$-матриц Вильсона из известных частот найдены силовые постоянные (MgH/A) $SiCl_4$ $fd$ 3,7790: $f\alpha$ 0,2447; **1,6770**; $f_d\alpha$ 0,3737; 1,6870; $f_{\alpha\alpha}$ 0,0439; 1,7600; $SiBr_4$ соответственно 2,9230; 0,4631; 1,5920; 0,4614; 1,3650; 0,1679; 0,7325; $SnCl_4$ 2,8450; 0,1362; 0,4080; 0,2293; 0,6627; 0,0297; 0,1656. Е. Макушева

**33556. Определение силовых постоянных по данным эффекта комбинационного рассеяния: молекулы типа $XY_3Z$. В е н к а т е с в а р л у, С у н д а р а м** (Evaluation des constantes de forces d'après les données de l'effet Raman: molécules de type $XY_3Z$. V e n k a t e s w a r l u K., S u n d a r a m S.), J. phys. et radium, 1956, **17**, № 10, 905—906 (франц.)

Для молекул $POCl_3$, $POBr_3$, $PSCl_3$, $SiHCl_3$, $SiHBr_3$, $SnBrCl_3$, $SnClBr_3$ и $SiClBr_3$, принадлежащих к группе симметрии $C_{3v}$, приводится классификация наблюденных частот по представлениям этой группы. Даны числовые значения частот и длин связей. Эти данные использованы для вычисления силовых постоянных

$f_D$, $f_d$, $f_\alpha$, $f_\beta$, $f_{dd}$, $f_{DD}$ перьых трех молекул и силовых постоянных $f_D$, $f_d$, $f_\alpha$, $f_\beta$, $f_{dd}$, $f_{\alpha\alpha}$ остальных пяти молекул. Приводится таблица числовых значений всех $f$. Вычисленные с этими значениями $f$ частоты точно совпадают с наблюденными. М. Ковнер

**33557. Вычисление силовых постоянных молекулы типа $XY_6$. Венкатесварлу, Сундарам** (Evaluation of force constants: molecules of the type $XY_6$. Venkateswarlu K., Sundaram S.), Z. phys. Chem. (BRD), 1956, 9, № 3-4, 174—179 (англ.)

Наблюденные частоты колебаний молекул $SF_6$, $SeF_6$, $MoF_6$, $TeF_6$, $WF_6$, $ReF_6$, $IrF_6$, $UF_6$, $NpF_6$ и $PuF_6$, принадлежащих к группе симметрии $O_h$, классифицированы по неприводимым представлениям этой группы. Составлены координаты симметрии и элементы матриц кинетич. и потенциальной энергий ($G$, $F$). Подстановка частот и элементов матрицы $G$ в вековые ур-ния позволяет решить последние относительно силовых постоянных. Приводится таблица числ. значений $f_d$, $f_{dd}$, $f_\alpha$, $f_{d\alpha}$, $f_{\alpha\alpha}$ для всех 10 указанных молекул. М. Ковнер

**33558. Элементы матрицы, обратной матрице кинетической энергии, для неплоских колебаний фурана, тиофена, циклопентадиена и их замещенных. Сантхамма** (The inverse kinetic-energy matrix elements for the out-of-plane vibrations in furan thiophene, cyclopentadiene and their substituted compounds. Santhamma V.), Indian J. Phys., 1956, 30, № 9, 429—449; Исправления (Errata), № 10 (англ.)

Рассмотрен общий случай пятичленного цикла с неравными сторонами и углами. Неплоские колебания описываются естественными колебательными координатами, характеризующими крутильные и неплоские деформационные колебания. Составлены детальные таблицы элементов матрицы, обратной матрице кинетич. энергии, для всех взаимодействий между указанными координатами. Ф-лы являются общими и сохраняют свое значение при любых замещениях, не изменяющих геометрич. строение молекул. Спец. ф-лы получены для фурана, пиррола, тиофена и циклопентадиена. М. Ковнер

**33559. Анализ по методу нормальных координат и ароматический характер пяти- и семичленных ароматических колец $(CH)_n$. Нелсон, Фейтли, Липпинкотт** (Normal coördinate analysis and aromatic character of five- and seven-membered aromatic $(CH)_n$ rings. Nelson Richard D., Fateley William G., Lippincott Ellis R.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 19, 4870—4872 (англ.)

Изучены спектры комб. расс. и ИК-спектры $Fe(C_5H_5)_2$, $Fe(C_5D_5)_2$, $Ru(C_5H_5)_2$ и $C_7H_7Br$. Число активных частот в обоих спектрах названных в-в и в спектрах бензола одинаково. Составлена сравнительная таблица частот $C_5H_5$, $C_6H_6$ и $C_7H_7$. По опытным значениям частот и сведениям о геометрич. структуре составлены вековые ур-ния, из которых определены силовые постоянные 5- и 7-членного циклов в системе валентных сил. Почти все недиагональные силовые постоянные приняты равными нулю. Сравнение найденных силовых постоянных с соответствующими постоянными бензола показывает, что для всех трех случаев отличия невелики. Большие различия в частотах обусловлены различием в геометрич. строении, тогда как электронная структура всех трех колец однотипна. М. Ковнер

**33560. Бинарные составные полосы неплоских колебаний CH производных бензола. Какиути** (Binary combination bands of the out-of-plane CH vibrations of benzene derivatives. Kakiuti Yuzo), J. Chem. Phys., 1956, 25, № 4, 777—778 (англ.)

Рассчитаны составные частоты и интенсивности полос в ИК-спектрах производных бензола, возникающие в результате комбинирования двух частот неплоск. деф. кол. CH. Для составных частот отличны от нуля компоненты дипольного момента $\mu_x$ и $\mu_y$, определяемые по ф-лам: $\mu_x = a_0 + \Sigma_{ij} a_{ij} Q_i Q_j$, $\mu_y = b_0 + \Sigma_{ij} b_{ij} Q_i Q_j$, где $Q$ — нормальные координаты. Коэфф. разложений определяются по ф-ле $\Xi = LQ$, $\Xi$ — декартовы координаты, характеризующие движения атомов или атомных групп, перпендикулярных плоскости молекулы. Интегральные коэфф. поглощения $K_{ij}$ вычислены по ф-ле: $k_{ij} = h(\nu_i + \nu_j)(a_{ij}^2 + b_{ij}^2)/12c^2\pi\nu_i\nu_j$. Приводится таблица составных частот, наблюденных в области 1650—2000 $см^{-1}$ в инфракрасных спектрах бензола и его замещенных: (1), (5,6), (2,6), (1,4), (3,4,5), (1,3,5), (1,4,6), (1,2,3,4), (1,3,4,5), (2,3,5,6), (2,3,4,5,6). Для каждой составной частоты указаны сооответствующие бинарные комбинации фундаментальных частот, их симметрия и вычисленные значения $k_{ij}$. М. Ковнер

**33561. Колебательные спектры иона оксалата и щавелевой кислоты. Мурата, Кавай** (Vibrational spectra for oxalate ion and oxalic acid. Murata Hiromu, Kawai Kiyoyasu), J. Chem. Phys., 1956, 25, № 3, 589—590 (англ.)

Произведен расчет частот спектра комб. расс. и ИК-спектра для иона $(COO)_2^-$ (I) и $(COOH)_2^-$ (II). Приняты следующие силовые постоянные ($10^5$ *дн/см*): I C—C 2,10; C—O 7,60; O—C—O 0,28; C—C—O 0,34; C...O 0,60; O...O 2,76; II C—C 2,10; C—$O_1$ 6,20; C=$O_2$ 9,10; $O_1$—C=$O_2$ 0,60; C—C—$O_1$ 0,45; C—C=$O_2$ 0,55; C...$O_1$ 0,40; C...$O_2$ 0,60; $O_1$...$O_2$ 1,00. Наблюденные частоты и их классификация по симметрии следующие: I 443 ($a_g$), 898 ($a_g$), 1450, 1485 ($a_g$), 545 ($b_{1g}$), 1664 ($b_{1g}$), 1627 ($b_{2u}$), 768 ($b_{3u}$), 1338 ($b_{3u}$). Частота 295 ($b_{2u}$) вычислена и не наблюдена. II 432 ($a_g$), 590 ($a_g$), 852 ($a_g$), 1457 ($a_g$), 1762 ($a_g$), 720 ($b_u$), 1243 ($b_u$), 1650 ($b_u$). Частота 321 ($b_u$) вычислена и не наблюдена. Частоты, отнесенные к представлениям $g$ и $u$, наблюдены соответственно в спектрах комб. расс. (водн. р-р I и р-р в метаноле II) и в ИК-спектрах твердых в-в. I принадлежит к группе симметрии $V_h$, амолекула II к $C_{2h}$. Сопоставлены вычисленные и наблюденные частоты. М. Ковнер

**33562. О неплоских деформационных колебаниях C—H связей в сопряженных винильных группах. Брюгель** (Zur Wagging—Schwingungs frequenz konjugierter Vinyliden—Gruppen. Brügel W.), Angew. Chem., 1956, 68, № 13, 441 (нем.)

Исследовано влияние сопряжения на положение полосы неплоского колебания связей C—H винильной группы в ИК-спектрах соединений, где винильная группа сопряжена с $C_6H_5$—C=C≡, C=C≡C≡N—, $CONH_2$—, COOR—, COOH—, C=O—, CHO и COOOC-группами. Среднее значение частоты рассматриваемой полосы в указанном ряду растет от 895 до 950 $см^{-1}$. В. Алексанян

**33563. Характерная инфракрасная полоса поглощения олефинов типа тетраалкилэтиленов. Гюнцлер, Киниц, Нёйхаус** (Eine spezifische Ultrarot-Absorptionsbande der Olefine vom Typ des Tetra-alkyläthylens. Günzler H., Kienitz H., Neuhaus E.), Naturwissenschaften, 1956, 43, № 13, 299—300 (нем.)

Сопоставлены ИК-спектры поглощения следующих тетраалкилолефинов: 2,3-диметилбутен-2, 2,3-диметилпентен-2, 2,3-диметилгексен-2, 2-метил-3-этилпентен-2, 2,3,4-триметилпентен-2. Отмечается, что полоса поглощения 1156 $см^{-1}$, относящаяся к вал. кол. связи C—C,

является характеристичной для тетраалкилолефинов. У экзоциклич. олефинов типа цикло $C_6H_{10} = CR_1R_2$, полоса 1156 *см*$^{-1}$ отсутствует и это может являться критерием их чистоты. Е. Покровский

**33564. Каталог инфракрасных спектров для качественного анализа газов. Пирсон, Флетчер, Ганц** (Catalog of infrared spectra for qualitative analysis of gases. Pierson Raymond H., Fletcher Aaron N., Gantz E. St. Clair), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 8, 1218—1239 (англ.)

Приведены графики и кривые ИК-спектров поглощения в области 700—5000 *см*$^{-1}$ уксусной к-ты, ацетона, ацетилена, акролеина, аллена, аммиака, азометана, бензола, 1,3-бутадиена, *н*-бутана, двуокиси углерода, окиси углерода, дициана, циклопропана, диазометана, 1,1-дихлорэтана, 1,2-дихлорэтана, диметиламина, диметилового эфира, 1,1-диметилгидразина, 1,2-диметилгидразина, этана, этилового спирта, хлористого этила, этилового эфира, этилмеркаптана, этилнитрата, этилена, окиси этилена, формальдегида, муравьиной к-ты, гидразина, бромистого водорода, хлористого водорода, синильной к-ты, азотной к-ты, сероводорода, изобутана, метана, метилового спирта, метилазида, хлористого метила, метилмеркаптана, метилендиметилгидразина, моноэтиламина, монометиламина, монометилгидразина, окиси азота, нитроэтана, $NO_2$, $N_2O_5$, нитрометана, 1-нитропропана, 2-нитропропана, нитрозилхлорида, закиси азота, фосгена, пропана, пропилена, пропина, сернистого газа, тетраметилгидразина, тетраметилтетразена, триметиламина, триметилгидразина и хлористого винила. В. Алексанян

**33565. Отнесение частот колебаний мономерной муравьиной кислоты. Уилмсхерст** (Vibrational assignment in monomeric formic acid. Wilmshurst J. K.), J. Chem. Phys., 1956, **25**, № 3, 478—480 (англ.)

Исследован ИК-спектр паров HCOOH (I) при 150° в области 1800—1250 *см*$^{-1}$, где найдены полосы 1783, 1392 и 1332 *см*$^{-1}$. Предложено отнесение основных частот I к следующим вал и деф. кол.: *A′* 3567 OH, 2943 CH, 1783 C — O, 1392 HCO, 1200 C — O, 1105 COH, 658 OCO. *A″* 1033 δ CH, 232 δ OH. Подробно обсуждены изменения, претерпеваемые отдельными частотами при дейтерировании, и предложено следующее отнесение частот дейтеропроизводных DCOOH: *A′* 3567 OH, 2220 CH, 970 HCO, 1206 C — O, 1143 COH, 678 OCO; HCOOD : A′ 2632 OH, 2948 CH, 1770 C — O, 1178 C — O, 972 COH, 667—OCO; *A″* 1007 δ CH; DCOOD : *A′* 2632 OH, 2232 CH, 1040 HCO, 1171 C — O, 945 COH; *A″* 872 δ CH. Критически рассмотрены ранее предложенные интерпретации спектров I и дейтеропроизводных. М. Ковнер

**33566. Еще раз о полосах поглощения алифатических кислот в близкой инфракрасной области. Фрери** (Ancora sulle bande d'assorbimento degli acidi alifatici nell'ultrarosso vicino. Freri Maria), Gazz. chim. ital., 1955, **85**, № 9-10, 1050—1057 (итал.)

Для алифатич. к-т (масляной, валерьяновой, триметилуксусной, капроновой, гептиловой) получены спектры поглощения в области 1—1,5 μ. Обнаружены 2 максимума поглощения, причем при уменьшении мол. веса к-ты расстояние между полосами увеличивается. Полоса с длиной волны 1,18 μ отнесена ко 2-му обертону вал. кол. групп CH и вал. кол. группы CH — O, а с длиной волны 1,4 μ — к 1-му обертону вал. кол. OH. Е. Никитин

**33567. Изменение характеристических полос (в области призмы NaCl) монозамещенных амидов с изменением агрегатного состояния. Миядзава** (一置換アミドの特性吸收帶（岩鹽領域）の態種による變化. 宮澤辰雄），日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1956, **77**, № 2, 321—324 (япон.)

Измерены ИК-спектры поглощения N-метилацетамида, N-метилформамида и их дейтерир. производных в газообразном состоянии, в р-рах различных конц-ий в различных р-рителях, в жидком и кристаллич. состояниях при различных т-рах. Изменения в частотах объясняются на основании данного ранее отнесения (РЖХим, 1957, 29593)

Chem. Abstrs, 1956, **50**, № 8, 5407. M. Kubo.

**33568. Взаимодействия и структура группы —CONH— в амидах и полиамидах. Кэннон** (The interactions and structure of the —CONH—group in amides and polyamides. Cannon C. G.), Mikrochim. acta, 1955, № 2-3, 555—588 (англ.; рез. франц., нем.)

Изучены ИК-спектры в области 4000—1500 *см*$^{-1}$ N-этилацетамида (I), который в жидком состоянии при комнатной т-ре имеет частоты группы —CONH—, почти полностью совпадающие с частотами полиамидов. Исследованы также ИК-спектры р-ров **I** в $CCl_4$ (**II**), ацетоне (**III**), феноле (**IV**), муравьиной к-те (**V**) и безводн. HCl (**VI**). При растворении **I** в **II** от 0,1 до 0,002 *M* полоса 3289 *см*$^{-1}$ ассоциированной связи NH пропадает, а возникает узкая интенсивная полоса 3461 *см*$^{-1}$. Это объяснено деполимеризацией при растворении. При добавлении **III** к р-ру **I** в **II** появляется полоса 3400 *см*$^{-1}$, отнесенная к ассоциированной связи NH. При избытке **III** (40 : 1) интенсивность полос 3461 и 3400 становится равной. В спектре р-ра **I** и этилацетата в **II** возникает полоса 3415 *см*$^{-1}$. В спектре р-ра **I** и **IV** в **II** наблюдается смещение полосы связи OH вследствие ассоциации с группой C = O, полоса поглощения которой уменьшается на 18 *см*$^{-1}$. NH не взаимодействует с OH **IV**. В спектре системы **I**, **II** и **V** возникает слабая полоса 1708 *см*$^{-1}$ и интенсивная 1647 *см*$^{-1}$. В спектре системы **I** и **VI** в **II** появляется размытая полоса 3100 *см*$^{-1}$; полоса 3461 при эквимолярных к-вах **I** и **VI** почти исчезает. Спектральные изменения объяснены образованием гидрохлорамида. Приведен ИК-спектр твердого найлона 6,6 и в р-ре *м*-крезола при различных конц-иях. Сделано следующее отнесение (*см*$^{-1}$): 3303, 3200, 3080 и 3063 — вал. кол. ассоц. NH; 1638 — вал. кол. C = O; 1540— плоск. деф. кол. NH. Произведено сравнение структур и полярностей связей амидных и карбоксильных групп на основе опубликованных кристаллографич. данных и ИК-спектров ацетамида, **I**, N,N-диэтилацетамида, **V**, уксусной к-ты в р-ре **II**, $CHCl_3$ (**VII**) и смеси **II** с **VII**. Обнаружено, что, диэлектрич. постоянные р-рителей влияют на некоторые частоты свободных амидов, смещая их в зависимости от состава. Сделано заключение, что электронная структура группы CONH — отличается от COOH и пептидные группы ассоциированы благодаря дипольному взаимодействию, а не водородной связи, как предполагалось. О. Ульянова

**33569. Положение $\nu_{ac}$-$CN_2$- и δ-NH-колебаний в инфракрасном спектре симметричной диметилмочевины. Бехер, Гриффель** (Lage der $\gamma_{ac}$-$CN_2$-und der δ-NH-Schwingungen im Infrarotspektrum des symmetrischen Dimethylharnstoffs. Becher H. J., Griffel F.), Naturwissenschaften, 1956, **43**, № 20, 467 (нем.)

Для определения положения ИК-полос поглощения ν(асимм.) $CN_2$- и δ-NH в $CH_3NHCOHNCH_3$ (I) были получены спектры I и $CH_3NDCODNCH_3$ (II). Сделаны следующие отнесения (в скобках II) в *см*$^{-1}$: ν(асимм.) $CN_2$ 1580 (1522); δ-N-H 1263. У II частота δ *симм*-$CH_3$ 1412 *см*$^{-1}$ не смещается, а 1624 *см*$^{-1}$ (ν — C=O) смещается к 1603 *см*$^{-1}$. Полоса поглощения 1263 *см*$^{-1}$ в водн. р-ре расщепляется на две 1286 и 1342 *см*$^{-1}$. В спектре II полоса 1263 *см*$^{-1}$ отсутствует. Е. Покровский

**33570. Полосы амидных групп в инфракрасных спектрах: направление моментов переходов полос в**

**N,N'-диацетилгексаметилендиамине.** **Сандеман** (Amide bands in infra-red spectra: the direction of the transition moments of bands in N,N'-diacetylhexamethylenediamine. Sandeman I.), Proc. Roy. Soc., 1955, **A232**, № 1188, 105—113 (англ.)

Исследованы ИК-спектры поглощения в области 3—14 μ кристаллических N,N'-диацетилгексаметилендиамина и продукта дейтерирования его амидных групп в поляризованном свете под углами 0°, 30, 60, 90, 120 и 150°. Кристаллы, полученные из расплава между пластинками NaCl, соприкасались с ними плоскостью (100) и имели направление кристаллографич. оси вдоль входной щели электрометра, что позволило определить направление проекции переходного момента полосы на кристаллич. плоскость (100). Полосы, которые смещались при дейтерировании, отнесены к колебаниям амидных групп и интерпретированы следующим образом (в *см*$^{-1}$; в скобках частоты дейтерированных амидных групп): 942 (931) 75°; 989 (959) 70°; 1006 (989) 84°; 1027 (1000) 83°; 1318 (1307) 75°; 1420 (1380) 0°; 1540 (1425) 40°; 1555 (1433) 30° деф. кол. NH+ вал. кол. CN; 1632 (1619) 84° и 1642 (1630) 84° вал. кол. CO; 3060 92° вал. кол. NH; 3185 (3115) 92°; 3310 (2450) 92° вал. кол. NH. Кроме того, в дейтерированном образце наблюдались частоты 1044, 1139, 1482, 2990, 3025 и 3255 *см*$^{-1}$. Направления переходного момента всех полос поглощения лежат в плоскости CONH, за исключением полосы 1420 (1380) *см*$^{-1}$, у которой переходный момент направлен вне плоскости. Остальные частоты интерпретированы как колебания гексаметиленовой цепочки или групп $CH_3$. Двойная полоса поглощения групп C = O при 1632 и 1642 *см*$^{-1}$ свидетельствует о том, что направление переходного момента отклоняется на 17° от направления связи CO, а направление переходного момента двойной полосы поглощения групп NH (или ND) 1540 и 1555 *см*$^{-1}$ отклоняется тоже на 17° от направления деформаций NH. Е. Покровский

**33571. Инфракрасный спектр и дихроизм кристаллического ацетанилида. Аббот т, Эллиотт** (Infrared spectrum and dichroism of crystalline acetanilide. Abbott N. B., Elliott A.), Proc. Roy. Soc., 1956, **A234**, № 1197, 247—268 (англ.)

Для лучшего изучения природы пептидных связей в протеинах были исследованы ИК-спектры модельного в-ва ацетанилида $CH_3CONHC_6H_5$ и его дейтерозамещенных $CH_3CONOC_6H_5$ и $CD_3CONHC_6H_5$. Исследования монокристаллов производились в поляризованном свете с направлением вектора *E* вдоль осей *a*, *b* и *c*. Толщина образцов была 1,0—19 μ. Определены направления изменений дипольных моментов по отношению к валентным связям. Для карбонильной полосы поглощения 1666 *см*$^{-1}$ это изменение происходит в плоскости амидных групп под углом 20—24° к связи C=O. При дейтерировании группы NH значение частоты колебания карбонильной связи меньше на 21 *см*$^{-1}$. Это объясняется увеличением массы атома водорода, который образует водородную связь с C=O. Изменения, приведенные для других полос поглощения, не являются однозначными. Для колебаний NH в направлении *b* наблюдалась интенсивная полоса 3295 *см*$^{-1}$ и слабые пики у 3264, 3196 и 3120 *см*$^{-1}$, а в направлениях *a* и *c* самая интенсивная полоса находилась у 3306 *см*$^{-1}$. Разница в 11 *см*$^{-1}$ объясняется межмолекулярным взаимодействием. Для колебаний NO наблюдались соответствующие полосы у 2420 и 2380 *см*$^{-1}$. Колебания ароматич. кольца найдены у 769, 761 и 752 *см*$^{-1}$ для осей *a*, *b* и *c*, а направление изменения дипольного момента почти перпендикулярно плоскости ароматич. кольца. Изменения дипольного момента групп NO и NH происходят вдоль оси *a*. Полоса поглощения 1558 *см*$^{-1}$ вдоль осей *a*, *b* и *c* состоит из компонент 1555, 1536 и 1562 *см*$^{-1}$, а в расплаве наблюдается только одна полоса 1540 *см*$^{-1}$. Частоты полос поглощения 1447, 1436 и 1435 *см*$^{-1}$ для осей *a*, *b* и *c* смещаются при дейтерировании на 30 *см*$^{-1}$ и связаны с движением атомов карбоксильной группы. В обертонной области спектра исчезают при дейтерировании полосы поглощения NH 4857, 4911 и 4965 *см*$^{-1}$. Изменения дипольного момента частоты 4965 *см*$^{-1}$ происходят вдоль направления связи NH. Толщина пленок в обертонной области 1 *мм*. Авторами проведены измерения спектров отражения и дано краткое описание методики. Подробно обсуждены возможности отнесения полос и значения направлений изменений дипольных моментов. Приведены спектры поглощения вдоль осей *a*, *b* и *c*. Е. Покровский

**33572. Колебательные частоты и термодинамические свойства фтор-, хлор-, бром- и йодбензола. Уиффен** (Vibrational frequencies and thermodynamic properties of fluoro-, chloro-, bromo-, and iodo-benzene. Whiffen D. H.), J. Chem. Soc., 1956, June, 1350—1356 (англ.)

Произведены полные отнесения колебательных частот $C_6H_5X$ (X=F, Cl, Br и J) (I). Молекулы I имеют симметрию $C_{2v}$ и обладают 11 $A_1$ $10B_1$, $3A_2$ и $6B_2$ частотами. Основные частоты использованы для расчета $(H_0^0 - G^0)/RT$, $(H^0 - H_0^0)/RT$, $S^0/R$ и $C_p^0/R$ в интервале т-р 200—1000° K. Для вычисления вращательных составляющих $C_6H_5F$ и $C_6H_5Cl$ взяты известные значения моментов инерции; моменты инерции $C_6H_5Br$ и $C_6H_5J$ оценены по моменту инерции бензола и принимаются расстояния для C—Br равными 1,86±0,03 A и C—J 2,08±0,04 A. При т-ре 298,16° K для I получены следующие значения (по порядку для F-, Cl-, Br- и J-производных) $(H_0^0 - G^0)/RT$ 29,87; 30,81; 32,01, 32,90; $(H^0 - H_0^0)/RT$ 6,52; 6,90; 7,12; 7,29; $S^0/R$ 36,39; 37,70; 39,13; 40,18; $C_p^0/R$ 11,33; 11,79; 11,99; 12,12. Вычисленные значения энтропии для идеального газа при т-ре 298,16° K и 1 *атм* на 2—5 энтр. ед. выше, чем найденные калориметрич. путем (Stull, J. Amer. chem. Soc., 1937, 59, 2726) и пересчитанные к газообразному состоянию. Сделано предположение, что основная причина расхождения заключается в погрешности экстраполяции эксперим. данных по теплоемкости в интервале т-р 0—90° K. Погрешность в спектроскопич. значениях оценивается не больше ±0,2. В. Колесов

**33573. Инфракрасные спектры поглощения *о*-, *м*- и *п*-дифенилбензолов. Попытка отнесения полос. Идальго, Бельянато** (Espectros de absorcion infrarroja del *o*-, *m*- y *p*-difenilbenceno. Ensayo de asignacion de las bandas registradas. Hidalgo Antonio, Bellanato Juana), An. Real. soc. española fís. y quím., 1955, **B51**, № 3, 227—234 (исп.; рез. англ.)

Снят ИК-спектр поглощения кристаллич. *о*- (I), *м*- (II) и *п*-дифенилбензолов (III) в области 5000—600 *см*$^{-1}$. Сравнением полученных спектров с известными спектрами комб. расс. подтверждена предполагаемая симметрия — $D_{2h}$ для III, $C_{2v}$ для II и $C_1$ для I, молекула которого не является плоской. К вал. кол. межкольцевых связей отнесены частоты 1284 *см*$^{-1}$ для I, 1315 *см*$^{-1}$ для II. Вычислены частоты относительных колебаний трех бензольных колец путем замены реальной молекулы трехатомной молекулой. Частоты лежат в области 300—600 *см*$^{-1}$. Е. Никитин

**33574. Реакции с нитрозодисульфонатом. IX. Инфракрасные спектры *орто*-бензохинонов. Оттинг, Штайгер** (Infrarotspektren von ortho-Benzochinonen. Otting Walter, Staiger Gerhard), Chem. Ber., 1955, 88, № 6, 828—833 (нем.)

Используя технику KBr, получены ИК-спектры в области 2—15 μ следующих *о*-бензохинонов: *о*-бензохинона (красная форма) (**I**); 4-метилбензохинона-(1,2) (**II**); 4-(α,α,γ,γ-тетраметилбутил)-бензохинона-(1,2) (**III**); 5-диметилбензохинона-(1,2) (**IV**); 4-метил-5-изопропилбензохинона-(1,2) (**V**); гидринденхинона-(5,6) (**VI**); 3,5-диметилбензохинона- (1,2) (**VII**); 3-метокси-5-этилбензохинона-(1,2) (**VIII**); 3,4,5-триметилбензохинона-(1,2) (**IX**); 3,4,6-триметилбензохинона-(1,2) (**X**). Авторы сопоставили полученные спектры с ИК-спектрами *о*-хинона и ароматич. соединений и отнесли полосу 6,0—6,04 μ и выступ меньшей интенсивности с коротковолновой стороны к колебаниям карбонильных групп. Колебания ароматич. кольца проявляются у 6,1—6,4, 7—8 и 8,5—8,8 μ. Полосы поглощения в области 9,4—10 μ, отсутствующие в **I**, отнесены к вращательным колебаниям метильных групп. Длина волны γ-колебаний ароматич. ядра зависит от числа замещенных групп и их положения (в μ): 1,2-замещенные (**I**) 13,7 и 14,7; 1,2,4-замещенные 12,35 (**II**) и 12,22 (**III**); 1,2,3,5-замещенные (**VII** и **VIII**) 11,70 и 12.60, 11,62, 11,71 и 12,47; 1,2,4,5-замещенные (**V, VI, IV**) 11,80; 11,82, 12,02 и 11,94; 1,2,3,4,5-замещенные 11,48 (**IX**) и 11,68 (**X**). Сообщение VIII см. РЖХим, 1956, 32525. Е. Покровский

**33575. Инфракрасные спектры реакционноспособных N-ацилсоединений. Оттинг** (Infrarotspektren reaktionsfähiger N-Acyl-Verbindungen. Otting Walter), Chem. Ber., 1956, **89**, № 8, 1940—1945 (нем.)

В ИК-спектрах поглощения р-ров в $CCl_4$ N-ацетилпиролла **I**, N-ацетилимидазола (**II**), N-ацетилтриазола (**III**) и N-ацетилтетразола (**IV**) наблюдалось смещение частоты вал. кол. связи C=O от 1732 *см*$^{-1}$ в **I** до 1779 *см*$^{-1}$ в **IV** и двух частот, относящихся к колебаниям связи C — N, от 1325 и 1305 *см*$^{-1}$ в **I** до 1205 и 1198 *см*$^{-1}$ в **IV** при замещении групп CH в кольце на N до 3 (колебания C=O в **II** у 1747 *см*$^{-1}$, в **III** у 1765 *см*$^{-1}$; колебания C — N в **II** у 1294 и 1258 *см*$^{-1}$ и в **III** у 1282, 1245 и 1212 *см*$^{-1}$). Изменение колебательных частот связано со смещением электронов от карбонильного атома C к гетероциклич. кольцу. Это увеличивает положительный заряд на атоме C в группе C=O, что в свою очередь ведет к увеличению кратности связи C=O и росту частоты колебаний и уменьшению частот колебаний C — N. При замене ацильной группы в **II** на ацильные радикалы с большим числом атомов C (2,3,4,6,14) частота колебания C=O не менялась. Е. Покровский

**33576. Идентификация изомерных замещенных 5-аминотетразолов с помощью инфракрасной спектроскопии. Финнеган, Генри, Олсен** (Identifying isomeric substituted 5-aminotetrazoles by means of infrared spectroscopy. Finnegan William G., Henry Ronald A., Olsen Allen L.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 16, 4420—4422 (англ.)

Приведены ИК-спектры в области 6—14 μ для следующих соединений: 1-метил-5-фенил-, 1-фенил-5-метил-, 1-циклогексил-5-фенил-, 1-фенил-5-циклогексил-, 1-метил-5-(2-толил)-, 1-(2-толил)-5-метил-, 1-метил-5-(2,6-ксилил)-, 1-(2,6-ксилил)-5-метил-, 1-этил-5-фенил-, 1-фенил-5-этиламинотетразолов. Интерпретация спектров построена на наличии в 1-арил-5-алкиламинотетразолах или отсутствии в 1-алкил-5-ариламинотетразолах сопряжения арильного кольца с тетразольным. Сопоставление ИК-спектров исследованных изомеров показало, что основными продуктами циклизации 1-(*о*-замещенный арил)-2-алкил-3-азидогуанидинов являются 1-арил-5-алкиламинотетразолы. При изомеризации последних при 180—200° образуются 1-алкил-5-ариламинотетразолы. О. Переслени

**33577. Колебательные спектры и строение дисилоксана и дисилоксана-$d_6$. Лорд, Робинсон, Шам** (Vibrational spectra and structure of disiloxane and disiloxane-$d_6$. Lord R. C., Robinson D. W., Schumb W. C.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 7, 1327—1332 (англ.)

Изучается строение жидкого и газообразного дисилоксана (**I**) и дисилоксана-$d_6$ (**II**) путем сопоставления их спектров комб. расс. и ИК-спектров поглощения. На основании анализа наблюдаемых частот и структуры ИК-полос авторы относят обе молекулы к симметрии $D_{3d}$ и интерпретируют основные частоты следующим образом: (первая цифра **I**, вторая — **II**, *см*$^{-1}$) $A_{1g}$ 2174, 1575 (вал. кол. Si — H, $\nu_1$), 1009, 771 (деф. кол. $SiH_3$, $\nu_2$), 606, 555 (вал. кол. Si — O — Si, $\nu_3$); $A_{2u}$ 2169, 1575 (вал. кол. Si — H, $\nu_5$), 1107, 1094 (вал. кол. Si — O — Si, $\nu_6$), 957, 713 (деф. кол. $SiH_3$, $\nu_7$); $E_g$ 2174, 1546 (вал. кол. Si — H, $\nu_8$), 947, 699 (деф. кол. $SiH_3$, $\nu_9$), 716, 532 (деф. кол. $SiH_3$, $\nu_{10}$); $E_u$ 2183, 1575 (вал. кол. Si — H, $\nu_{11}$), 957, 720 (деф. кол. $SiH_3$, $\nu_{12}$), 764, 593 (деф. кол. $SiH_3$, $\nu_{13}$). Не наблюдались частоты симметрии $A_{1u}$ и деф. кол. Si — O — Si ($E_u$, $\nu_{14}$); последняя частота предполагается в области 280—240 *см*$^{-1}$. В пользу линейности групп атомов Si — O — Si говорит сравнительно небольшое число наблюдаемых частот, наличие альтернативного запрета (наблюдаются только в спектрах комб. расс. частоты 1009, 716, 606 *см*$^{-1}$, только в ИК спектрах 1107,764 *см*$^{-1}$, а также выполнимость правила произведения для частот симметрии колебаний $A_{2u}$, $E_g$, $A_{1g}$. **I** и **II** были получены гидролизом хлорсилана и хлорсилана-$d_6$. Ю. Егоров

**33578. Исследования инфракрасных спектров поглощения озонидов. XI. Изменение отнесения полос поглощения продуктов озонирования. Бринер, Дальвиг** (Recherches sur les spectres d'absorption IR des ozonides. XI. Modifications d'attributions et nouvelles attributions des bandes d'absorption des produits d'ozonation. Briner E., Dallwigk E.), Helv. chim. acta, 1956, **39**, № 5, 1446—1450 (франц.)

Полоса поглощения (ПП), обнаруженная ранее при спектроскопич. исследовании р-ции озонирования непредельных в-в (*транс*-стильбен (**I**) — 1708—1706, стирол (**II**) — 1708, анетол (**III**) — 1700, метилизоевгенол (**IV**) — 1687 *см*$^{-1}$), для **I** и **II** полностью совпадающая с ПП бензальдегида (**V**), ранее приписывалась озонидам, так как отнесение ее к группе CO **V** считалось невероятным из-за предполагаемой нестойкости его в условиях опыта. Так как позже было установлено (РЖХим, 1957, 7944), что для озонидов характерно поглощение только в области 1064—1042 *см*$^{-1}$, проведено ИК-спектроскопич. исследование: а) озонирования **I** в $CCl_4$ в присутствии заведомого **V**, причем установлено возрастание интенсивности ПП **V** с ходом р-ции; б) автоокисления **V**, ускоряемого $O_3$, причем найдено, что ПП **V** постепенно заменяется ПП $C_6H_5COOH$ (1270 и 1730 *см*$^{-1}$), а при прекращении тока $O_3 + O_2$ по исчезновении 50% **V** — $C_6H_5COOH$ (1695 и 1290 *см*$^{-1}$). Исследование спектра комб. расс. продуктов озонирования **IV** показало, что ПП 1687 *см*$^{-1}$ следует отнести к группе CO *о*-метилизоевгенола. При озонировании тетрафенилэтилена также обнаружена ПП 1663 *см*$^{-1}$, характерная для бензофенона. Ввиду этого, все указанные для **I**—**IV** ПП отнесены к группам CO соответствующих альдегидов. Часть X см. РЖХим, 1955, 7005. А. Сергеев

**33579. Инфракрасный спектр TCN. Статс, Морган, Голдстейн** (Infrared spectrum of TCN. Staats P. A., Morgan H. W., Goldstein J. H.), J. Chem. Phys., 1956, **25**, № 3, 582 (англ.)

Изучен ИК-спектр газообразн. TCN (**I**) в области

4000—400 *см*$^{-1}$. В газовой фазе I самопроизвольно полимеризуется, причем за 12 час. в полимер превращается до 80% образца. Свободные радикалы, получающиеся вследствие β-излучения, по-видимому, инициируют образование полимера. Частоты I ($\nu_1$ 1725, $\nu_2$ 513 и $\nu_3$ 2460 *см*$^{-1}$) табулированы и сопоставлены с частотами HCN (II) и DCN (III). Поправки на ангармоничность для $\nu_1$ приблизительно постоянны, для $\nu_2$ — зависят от $\nu_2^2$, а для $\nu_3$ — обратно пропорциональны приведенной массе. Ветвь *Q* слабой полосы наблюдалась при 505 *см*$^{-1}$ и отнесена, по аналогии с соотв. полосами II и III, к переходу из возбужденного колебательного состояния. Е. Шусторович

**33580. $OsO_4$: инфракрасный спектр пара и замечания о постоянных силового поля орбитальной валентности (OVFF). Хокинс, Сейбол** ($OsO_4$: infrared spectrum of the vapor and comments on the OVFF constants. Hawkins N. J., Sabol W. W.), J. Chem. Phys., 1956, **25**, № 4, 775—776 (англ.)

Изучен ИК-спектр $OsO_4$ в области 2—40 μ, при $t \approx 130°$, *p* — 760 *мм* рт. ст., для молекулы которого принята модель с тетраэдрич. симметрией $T_d$. Основными частотами являются $\nu_1$ 971 ($A_1$); $\nu_2$ 328 (*E*); $\nu_3$ 959,7 ($F_2$), $\nu_4$ 328 ($F_2$). Следующие полосы отнесены к составным: 1923, $2\nu_3$, $\nu_1 + \nu_3$; 1283 $\nu_3 + \nu_4$, $\nu_1 + \nu_4$, $\nu_2 + \nu_3$; 968,7 (*R*), 959,7 (*Q*), 949,3 (*P*), 331 (*R*), 328 (*Q*), 324,5 (*P*). На основе основных частот $\nu_3$ и $\nu_4$ вычислены силовые постоянные: *A* — постоянная отталкивания несвязанных атомов, *k* и $k_1$ — постоянные деформационных и валентных колебаний. *A*, $k_\alpha^1$ и $k_1$ варьировались в широких интервалах, и для каждого набора этих величин вычислены $\nu_1$ и $\nu_2$. Для *A* = 2,219, $k_\alpha$ 4,438 и $k_1$ 73,38 (*дн/см* $10^{-4}$) получены значения $\nu_1 = 984$ и $\nu_2 = 313$ *см*$^{-1}$. Результаты расчета обсуждены с точки зрения теории орбитального следования Линнета и Уэтли (Linnett J. W., Wheatley P. J., Trans. Faraday Soc., 1949, 45, 33). М. Ковнер

**33581. Инфракрасный спектр $Kag(CN)_2$ в поляризованном свете. Джонс** (Polarized infrared spectrum of $KAg(CN)_2$. Jones Llewellyn H.), J. Chem. Phys., 1956, **25**, № 2, 379—380 (англ.)

В продолжение предыдущей работы (РЖХим, 1955, 5173) в поляризованном свете исследована интенсивность комбинационных полос $\nu_2 + \nu_3$ (2501 *см*$^{-1}$) и $\nu_1 + \nu_4$ (2544 *см*$^{-1}$) в ИК-спектре монокристалла $KAg(CN)_2$ при различных его ориентациях. Найдено, что линейные группы NCAgCN образуют с осью C кристалла угол 28° в согласии с найденной рентгенографич. методом величиной 27° (Hoard J. L., Z. Krist., 1933, **84**, 231). В. Алексанян

**33582. Колебательные спектры иона оксалита в координационных соединениях. Мурата, Каваи, Фудзита** (Vibrational spectra for oxalate ion in coordination compounds. Murata Hiromu, Kawai Kiyoyasu, Fujita Junnosuke), J. Chem. Phys., 1956, **25**, № 4, 796 (англ.)

Табулированы частоты спектра комб. расс. (водн. р-ра) и ИК-спектра, относящиеся к группе $(COO)_2^-$ в $K_3[Al(OX)_3] \cdot 3H_2O$. Приводится таблица силовых постоянных $(COO)_2^-$, использованных для расчета частот. На основе анализа спектра и расчета сделан вывод о том, что комплекс имеет *цис*-форму с симметрией $C_{2v}$ М. Ковнер

**33583. Некоторые экспериментальные наблюдения над карбонилгидридами переходных металлов. Коттон, Уилкинсон** (Some experimental observations on transition metal hydrocarbonyls. Cotton F. A., Wilkinson G.), Chemistry and Industry, 1956, № 44, 1305—1306 (англ.)

При изучении ИК-спектров $C_{10}H_{10}ReH$ (I) и $C_{10}H_{10}ReD$ была обнаружена слабая полоса при 2000 *см*$^{-1}$ в I, отнесенная к вал. кол. M — H (РЖХим, 1956, 50475). Поэтому сообщение об идентичности спектров $HCo(CO)_4$ (II) и $DCo(CO)_4$ (III) (РЖХим, 1955, 7350) объясняется только тем, что слабая полоса вал. кол. M — H не была замечена. При изучении ИК-спектров II, III, $H_2Fe(CO)_4$ (IV) и $D_2Fe(CO)_4$ в вакууме при —196° у дейтеридов не обнаружено полос в области 1400 *см*$^{-1}$. Полоса 703 *см*$^{-1}$, ранее отнесенная к колебанию H в газообразном II, наблюдалась авторами в спектрах твердого II и III. Для III относительная интенсивность полосы увеличивается от прикосновения к образцу или просто при помещении его при —80° в стеклянную посуду. Это объясняется быстрым обменом дейтерия с адсорбированной на стенках $H_2O$, вызванным ионизацией II в $H_2O$. Для IV протонный резонанс, измеренный при —50° и 40 *Мгц*, наблюдается при $15{,}6 \pm 0{,}5$ по отношению к $H_2O$, т. е. сдвиг такой же, как в II. При нагревании протонный резонанс быстро и полностью исчезает, а II превращается в газообразный $H_2$ и темно-красную жидкость неизвестного состава. Предполагая наличие непосредственной связи M — H, авторы объясняют большую величину отношения ($\sim 10^9$) первой и второй констант ионизации IV ($K_1 = 4 \cdot 10^{-5}$, $K_2 = 4 \cdot 10^{-14}$ при 17,5°). В ионе $[HFe(CO)_4]^-$ отрицательный заряд расположен на атоме Fe, поэтому если второй протон также находится у атома металла, то он будет удерживаться значительными электростатич. силами. Если протоны в IV находились бы в мостиковых положениях, как было предположено для II, то отношение констант ионизации было бы гораздо меньше (как в $H_2SO_4$ ($10^5$) или $H_2CO_3$ ($10^3$)). Это подтверждается данными для двуосновных к-т, где оба протона связаны с одним атомом и отношение констант ионизации велико (для $H_2S$ $k_1 = 1{,}1 \cdot 10^{-7}$, $k_2 = 10^{-15}$). Е. Шусторович

**33584. Интенсивности инфракрасных полос поглощения в жидкостях. Яффе, Кимель** (Infrared intensities in liquids. Jaffe Joseph H., Kimel S.), J. Chem. Phys., 1956, **25**, № 2, 374—375 (англ.)

Измерены интегральные интенсивности ИК-полос поглощения в области 3 μ р-ров *н*-гексана в «Fluorolube» [$C_n$ $F_m$ ], $CCl_4$ и $CS_2$. Выбор *н*-гексана основан на том, что он мало взаимодействует с молекулами р-рителя. Полученные данные сопоставлены с соотношением Лоренца, связывающим интегральную интенсивность ИК-полосы поглощения с показателем преломления р-рителя в области полосы поглощения. Найдено, что эксперим. данные по отношению интенсивностей полос в разных р-рителях в пределах эксперим. ошибок согласуются с теоретически вычисленными отношениями. Измерены показатели преломления $C_nF_m$ и $CCl_4$ в области 3 μ. Получены соответственно значения 1,310 и 1,445. В. Алексанян

**33585. Об интенсивности поглощения иминной группы в инфракрасном спектре поглощения. Фейбиан, Легран** (Sur l'intensité d'absorption infrarouge du groupe imine. Fabian Joyce m-lle, Legrand Maurice), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 10, 1461—1463 (франц.)

Исследовались интенсивности полосы поглощения $\varepsilon = D/(lc)$ ($D = \lg T_0/T$, а $T_0$ и *T* — пропускание р-рителя и р-ра соответственно; *l* в *см* и *c* в *моль/см* на 1 *л*) иминогруппы — C(Z)=N— у 6 μ при различных Z (S, OH, H). Для Z—NRR′ (амиды) и OR (иминоэфиры), ε больше 350; для Z — R (кетоимины) и SR (иминотиоэфиры) $\varepsilon \approx 250$; для Z — H ε лежит в пределах 140—150. При наличии у атома N заместителя O или N поглощение очень слабое (у оксимов $< 30$; у гидразонов полоса не обнаруживается). Определения интен-

сивностей производились в р-рах в $CCl_4$ и $CHCl_3$ для N-пропилиденпропиламина, N-метилбензальимина, бензоаланилина, анилоацетофенона, оксима циклогексанона, оксима фенилацетона, оксима ацетофенона, N,N′-диметилбензамидина, метил-N-фенилбензимина, фенил -1 -(бензилиденамино) -пропан -2 -диол- 1,3-(эритро), N,N,N′-триметилбензамидина, N,N′-диметил-N-(*n*-метоксифенил)-бензамидина. Укааны положения максимумов полос поглощения и определены их полуширины. Е. Покровский

**33586. О влиянии связывания кристаллизационной воды на ее деформационное колебание в инфракрасном спектре. Хартерт** (Über den Einfluß der Bindung des Kristallwassers auf dessen Deformationsschwingung im Ultrarot. Hartert Erwin), Naturwissenschaften, 1956, **43**, № 12, 275--276 (нем.)

Было исследовано изменение отношения интенсивности к полушарию (*S*) ИК-полосы $v_2$ кристаллизационной воды в кристаллогидратах в зависимости от разницы расстояний молекул $H_2O$ от соседних анионов ($\Delta$). Найдено ($\Delta$ в А, *S*): $CoCl_2 \cdot 2H_2O$ (0; > 10), $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ $Li_2SO_3 \cdot H_2O$, $[Ni(H_2O)_6][SnCl_6]$, $K_2CuCl_4 \cdot 2H_2O$ (0;10), $LiClO_4 \cdot 3H_2O$ (0;7), $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ (0;6), $Zn(BrO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0,02; 6), $Mg(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (0,07; 6), $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (0,12; 5), $BeSO_4 \cdot 4H_2O$ (0,03;4), $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ (0,11; 3); $NaAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ (0,7; 1), $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ (0,8; 1), $K_2Mn(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ (0,6;<1), $K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (0,7;<1). Приведены спектры $K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ и $K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6D_2O$. Изменение *S* объясняется взаимодействием деф. кол. $H_2O$ с колебанием всей молекулы.

Е. Покровский

**33587. Получение спектров комбинационного рассеяния газов с высокой дисперсией. VII. Вращательные спектры *симм*-триазина и *симм*-триазина-$d_3$. Ланкастер, Стойчев** (High resolution Raman spectroscopy of gases. VII. Rotational spectra of *s*-triazine and *s*-triazine-$d_3$. Lancaster J. E., Stoicheff B. P.), Canad. J. Phys., 1956, **34**, № 10, 1016—1021 (англ.)

С большой дисперсией, во 2-м порядке 6 *м*-спектрографа с решеткой получены вращательные спектры комб. расс. паров $C_3H_3N_3$ (**I**), $C_3D_3N_3$ (**II**). Вращательные постоянные равны $B_0$ (**I**) = $0,2146_0 \pm 0,00008$ *см*$^{-1}$ и $B_0$ (**II**) = $0,1935_8 \pm 0,0001_5$ *см*$^{-1}$. Длина связи С—Н в **I** принята равной длине связи С—Н в бензоле (**III**), т. е. 1,084 А, откуда для плоской молекулы найдено $r_0$(CN) = 1,338±0,001 А, ∠NCN = 126,8±0,4° и ∠CNC = 113,2±0,4°. Сравнение величин, полученных рентгеноструктурным и спектроскопич. путем, показало, что в пределах ошибки опыта различаются только $r_0$(CN), равные 1,319 и 1,338 А соответственно аналогично отличию 0,02 А между расстояниями С—С в **III** в твердой и парообразной фазах, поскольку при рентгеноструктурном анализе не была учтена анизотропия термич. колебаний. Отмечена близость значений $r_0$(CN) в **I**, пиридине и меламине (1,338, 1,340 и 1,345 А соответственно). Е. Шусторович

**33588. Низкочастотные либрации и колебательные спектры молекулярных кристаллов. Хекстер, Даус** (Low-frequency librations and the vibrational spectra of molecular crystals. Hexter R M., Dows D. A.), J. Chem. Phys., 1956, **25**, № 3, 504—509 (англ.)

Рассматриваются молекулы типа симметричного волчка, расположенные в кристалле с гексагон. симметрией и образующие ячейки с симметрией $C_3$. Либрационные движения изменяют среднюю квадратичную ориентацию осей волчков. Интенсивность полносимметричного колебательного переходов *B* и интенсивность *A* в направлении, перпендикулярном оси шестого порядка, связаны соотношением $A = B(\sin^2\theta)$ (1), где $\theta$ — угол оси волчка с осью *z*. Если либрация гармонич., то $\langle\sin^2\theta\rangle = B' / \tilde{\nu}[1 + 4\exp(-hc\tilde{\nu} / kT) / (1 - \exp)(-hc\tilde{\nu} / kT)]$ (2), $B' = h / 8\pi^2 cJ_B$, $\tilde{\nu}$ — частота либрации. Нормальная координата либрации дважды вырождена. Для молекулы йодоформа эксперим. значение дихроич. отношения $A / B$ равно 0,15 $I_B = 126 \cdot 10^{-39}$ *г/см*$^2$. Из этих данных и ф-л (1) и (2) следует, что $\tilde{\nu} = 11$ *см*$^{-1}$. Для колебательно-вращательных переходов выведено правило отбора $\Delta = 0, \pm 1, \pm 2 \ldots n$ (*n* — либрационное квантовое число), и весь спектр похож на спектр газа, но, кроме ветвей *P*, *Q*, *R*, должны быть и другие ветви. Выведены ф-лы для распределения интенсивностей в таких спектрах. В спектре йодоформа расстояние между максимумами *P* и *R* составляет 68±15 *см*$^{-1}$. Оно определяется ф-лой $\tilde{\nu} + kT / ch\tilde{\nu} \cdot \Delta l$, откуда $\Delta l \cong 2$ *см*$^{-1}$, где $\Delta l$ — расстояние между линиями в каждой ветви. Ф-лы (1) и (2) применяются к объяснению сложной структуры ИК-спектра минерала бруцита в области вал. кол. О — Н. Либрационно-колебательный спектр иона О — Н содержит *P*, *Q*, *R*, *S* ветви. $\tilde{\nu} = 400$ *см*$^{-1}$. Если линейная молекула расположена в плоскости, перпендикулярной направлению распространения света, и образует угол $\Phi$ с одной из взаимно-перпендикулярных кристаллографич. осей, то дихроич. отношение $R \cong (\cos^2\Phi + \theta^2 \sin^2\Phi) / (\sin^2\Phi + \theta^2 \cos 2\Phi)$ (3), $\theta^2 = B' / \tilde{\nu}\,\{1 + 2\exp \times (-hc\tilde{\nu} / kT) / [1 - \exp(-hc\tilde{\nu} / kT)]\}$ (4). Ф-лы (3) и (4) применимы и к молекуле парадихлорбензола, так как в этом случае либратор является невырожденным. Для плоскости (100) монокристалла $R = 1,5$ для частоты 1477 *см*$^{-1}$ $B_{1u}$. Из ф-л (3) и (4) следует, что $\tilde{\nu} = 4$ *см*$^{-1}$. Приводятся значения *R* для других частот. Для кристалла бензола $R = 1,05$ и $\tilde{\nu} = 16$ *см*$^{-1}$. При полосе 688 *см*$^{-1}$ наблюден соответствующий спутник с частотой 704 *см*$^{-1}$. М. Ковнер

**33589. Колебательно-вращательные полосы тридейтерометана. Рей, Томпсон** (Vibration-rotation bands of trideuteromethane. Rea D. G., Thompson H. W.), Trans. Faraday Soc., 1956, **52**, № 10, 1304—1309 (англ.)

Исследован ИК-спектр $CD_3H$ в диапазоне 3—15 μ при среднем и сильном разрешении. Наблюдались параллельные полосы (*см*$^{-1}$): $\nu_1$ 2992; $\nu_2$ 2143; $\nu_3$ 1035; $2\nu_3$ 2060. Вращательная структура разрешена в полосах $\nu_1$ и $\nu_2$. Путем вращательного анализа получены следующие значения мол. постоянных (в *см*$^{-1}$): $B_0$ $3,279_2$; $D_{J_0}$ $4,6 \cdot 10^{-5}$, $a^{\beta}$ 0,0179, $a_2^{\beta}$ 0,0199. Вращательный анализ полосы $\nu_1$ был усложнен наличием вращательного возмущения в полосе. В перпендикулярных полосах (в *см*$^{-1}$): $v_4$ 2270; $v_5$ 1300; $v_6$ 1000; вращательная структура усложнена вследствие большой величины отношения $B/A$ и не была полностью исследована. Для полосы $\nu_5$ найдено значение кориолисовой постоянной $\zeta_5 = 0.67$. Исходя из значения $\zeta$ для аналогичных молекул принято $\zeta_4 = 0,14$ и по правилу сумм $\sum i\zeta = B/2A$ найдено $\xi_6 = -0.18$. Т. Бирштейн

**33590. Инфракрасный спектр ацетилена. Аллен, Тидуэлл, Плайлер** (Infrared spectrum of acetylene. Allen Harry C., Jr, Tidwell Eugene D., Plyler Earle K.), J. Res. Nat. Bur. Standards, 1956, **57**, № 4, 213—215 (англ.)

С помощью спектрометров с решеткой исследован ИК-спектр ацетилена в диапазоне 1900—8500 *см*$^{-1}$. Наблюдалось > 20 полос с *P*- и *R*-ветвями, для которых определены $\nu_0$ и $B' - B''$ путем вращательного анализа. Найдено $B_0$ 1,17665±0,00024 *см*$^{-1}$, $D_0$ $2,12 \pm 1,1 \cdot 10^{-6}$ *см*$^{-1}$. Наблюдалось также несколько полос, содержащих лишь *Q*-ветви. По значениям $\nu_0$ вы-

числены значения 22 постоянных $\omega_i^0$, $X_{ik}$, $g_{ik}$, входящих в выражение для колебательной энергии $E_{v'}-E_0=$ $=\Sigma_i\omega_i^0+\Sigma_{ik}X_{ik}V_iV_k+\Sigma_{ik}g_{ik}l_il_k$, и постоянной $\gamma$, характеризующей резонанс уровней Ферми $(v_1,\ v_2,\ v_3,\ v_4^l,\ v_5^l)$, $(v_1+2,\ v_2,\ v_3-2,\ v_4^l,\ v_5^l)$. Т. Бирштейн

**33591. Составная полоса $\nu_4+\nu_5$ ацетилена. Коберн, Рао, Нилсен** (Combination band $\nu_4+\nu_5$ of acetylene. Coburn Theodore J., Rao K. Narahari, Nielsen H. H), J. Chem. Phys., 1956, 25, № 3, 607 (англ.)

С помощью вакуумного спектрометра с решеткой исследована полоса $\nu_4+\nu_5$ ацетилена. Разность вращательных постоянных $B$ и постоянных центробежного растяжения $D$ определена путем исследования $R(J-1)+$ $+P(J)$. Вычислены коэффициенты $X_{l_4l_5}$ ангармонич. резонансного члена в колебательной энергии. Найдены (в $см^{-1}$): $B_{0000^00^0}=1{,}176_5$; $B_{0001}\,1_11-B_{0000^00^0}=0{,}0037_1$; $B_{0000^01}1^{(d)}-B_{0000^00^0}=-0{,}0002_1$; $\nu_0\,(\nu_4+\nu_5)=1328{,}16\pm0{,}05$; $X_{l_4l_5}=9{,}8$ ($C_2{}^{12}H_2$); $X_{l_4l_5}=6{,}2$ ($C_2{}^{12}D_2$). Т. Бирштейн

**33592. Ангармонический резонанс третьего порядка в HCN. Хансон, Нилсен** (Third-order anharmonic resonance in HCN. Hanson Harvey, Nielsen Harald H.), J. Chem. Phys., 1956, 25, № 3, 591 (англ.)

Экспериментально обнаруженное смещение (РЖХим, 1954, 26687) некоторых линий переходов на уровни $(v_1\ v_2\ v_3)$ и $(v_1+3,\ v_2,\ v_3-2)$ в HCN может быть объяснено как ангармонический резонанс 3-го порядка указанных уровней. Соответствующий недиагональный матричный элемент оператора энергии $(v_1v_2v_3\,|\,v_1-3,\ v_2,\ v_3+2)$ пропорционален $[v_1(v_1-1)(v_1-2)\ (v_3+1)\times$ $\times(v_3+2)]_{1/2}$. Исследование показывает, что необходимо рассматривать триаду уровней, напр. $(0,\ 0_0,\ 4)$, $(3,\ 0_0,\ 2)$, $(6,\ 0_0,\ 0)$ или $(1,\ 0_0,\ 4)$, $(4,\ 0_0,\ 2)$, $(7,\ 0_0,\ 0)$ с невозмущенными энергиями $T_1$, $T_2$ и $T_3$. Если $T_1-T_2$ «$\alpha$, $T_1-T_3$» «$\beta$ и $T_2-T_3$» $\beta$, где $\alpha$ и $\beta$ — недиагональные матричные элементы оператора энергии, то корни векового ур-ния $\varepsilon_0=T_2$, $\varepsilon_{\pm}={}^1/_2(T_1+T_2)\pm\alpha$ два уровня триады смещаются. Для двух приведенных выше триад вычисленное отношение расщепления равно 2 (опыт 2,1). Если $T_1-T_2\gg\alpha$, смещение уровней вследствие взаимодействия незначительно и практически не наблюдается. Т. Бирштейн

**33593. Определение структуры перхлорилфторида по инфракрасным спектрам высокого разрешения. Мадден, Бенедикт** (Structure of perchlorylfluoride from high-resolution infrared spectra. Madden R. P., Menedict W. S.), J. Chem. Phys., 1956, 25, № 3, 594—595 (англ.)

Исследован ИК-спектр $ClO_3F$ в диапазоне 525—625 $см^{-1}$. Разрешена тонкая структура симметричного волчка в параллельной полосе $\nu_3$ и перпендикулярной полосе $\nu_5$. В $P$-ветви полосы $\nu_3$ вращательная структура исследована от $J=68$ до $J=14$. Для $P$- и $Q$-ветвей найдено $\nu(см^{-1})=550{,}00-0{,}3509\,m-1{,}55\cdot10^{-5}m^2$, отсюда $B_0=0{,}1755\pm0{,}0005$ $см^{-1}$. Значения $B_0$ для $Cl^{35}O_3F$ и $Cl^{37}O_3F$ совпадают с точностью до 0,0001 $см^{-1}$; это говорит о том, что атом Cl лежит вблизи центра тяжести. В полосе $\nu_5$ структура разрешена лишь в центре полосы 580—607 $см^{-1}$, где обнаружены две ветви. Для более сильной $\nu(см^{-1})=590{,}55\pm0{,}1581K-1{,}5\cdot$ $\cdot10^{-4}K^2$. Наблюдаются лишь линии с $K''=0$, 3, 6... Тонкая структура, характерная для симметричного волчка, и отсутствие состояний с $K''=1$, 2, 4, 5... указывают, что молекула $ClO_3F$ имеет симметрию $C$

Т. Бирштейн

**33594. Длина связи олово — водород. Уилкинсон, Вильсон** (Tin — hydrogen bond distance. Wilkinson George R., Wilson M. Rent), J. Chem. Phys., 1956, 25, № 4, 784 (англ.)

С помощью спектрометра с решеткой при разрешении 0,1 $см^{-1}$ исследовано вал. кол. $\nu_3$ связи Sn—H в $SnHD_3$. Вследствие большого числа изотопов Sn K-структура линий не могла быть разрешена и исследовалось положение максимума поглощения в каждой линии. Найдено (в $см^{-1}$). $v_0$ 1905,91, $B_0$ 1,3373, $B_1$ 1,3327, $B_0-B_1$ 0,00425, $D_J\sim10^{-5}$. Полагая углы в $SnHD_3$ тетраэдрическими и длины связей Sn—H и Sn—D равными, авторы находят Sn—H $1{,}701\pm0{,}001$ A. Т. Бирштейн

**33595. Теория эффекта Тэйлора — Бенедикта — Стронга. Амат, Голдсмит** (Theory of the Taylor — Benedict — Strong effect. Amat Gilbert, Goldsmith Mark), J. Chem. Phys., 1955, 23, № 6, 1171—1172 (англ.)

Для согласования вычисленных колебательных констант $CO_2$ с эксперим. данными (Taylor и др., J. Chem. Phys., 1952, 20, 1884) ранее была предложена эмпирич. поправка к энергии второго порядка в виде $W=W_0\cdot$ $\cdot\{1-\beta_2\,[(v_2+2)^2-l_2{}^2]^{1/2}v_1{}^{1/2}-2\beta_2-\beta_3v_3\}^{1/2}$, где $v_i$ — колебательные квантовые числа, а коэфф. $\beta_i$ подбираются эмпирически. Показано, что поправка может быть получена теоретически, если проводить вычисления с точностью до третьего порядка. Соответствующее выражение для энергии имеет вид: $W'=W_0\{1-$ $-\beta_0'-\beta_1'v_1-\beta_2'v_2-B_l'l_2-\beta_3'v_3\}$, где коэфф. $\beta_i'$ могут быть выражены в виде сложных комбинаций различных мол. констант. Л. В.

**33596. Линии тяжелой воды в миллиметровом диапазоне. Эрландссон, Кокс** (Millimeter-wave lines of heavy water. Erlandsson Gunnar, Cox John), J. Chem. Phys., 1956, 25, № 4, 778—779 (англ.)

Исследован и идентифицирован ряд линий HDO и $D_2O$ в диапазоне 43—241 *кМгц* Линии HDO $1_{11}\rightarrow1_{10}$ и $2_{12}\rightarrow2_{11}$ найдены при частотах 80578,15 и 241561,3 *Мгц*, соответственно, что при пренебрежении недиагональным членом $K$, $K\pm1$ в матрице энергии позволяет получить величину постоянной центробежного растяжения $\delta_J=3{,}61\pm0{,}04$ *Мгц*. Найденное значение $\delta_J$ ближе к рассчитанному 3,333 *Мгц* (РЖХим, 1955, 1707), чем к опытному 4,168 *Мгц* (РЖХим, 1956, 35028).

Т. Бирштейн

**33597. Спектр формальдегида в миллиметровом диапазоне. Эрландссон** (Millimeter wave spectrum of formaldehyde. Erlandsson Gunnar), J. Chem. Phys., 1956, 25, № 3, 579—580 (англ.)

В диапазоне 140—225 *кМгц* измерены частоты переходов $J=1\rightarrow2$ и $2\rightarrow3$ в молекуле формальдегида. Для каждой пары $K_{-1}$ вычислялась средняя частота $\nu$ и центробежное возмущение учитывалось как для симметричного волчка $\nu=\nu_0-4D_J\,(J+1)^3-2D_{JK}\,(J+1)\,K^2$. Эксперим. значение $\nu_0$ сравнивалось с вычисленным путем разложения энергии жесткого асимметричного волчка по степеням $\delta$. Найдено $B+C=72\,838{,}44$, $(B-C)\,(\delta+0{,}5\,\delta^2)=94{,}90$, $D_J=0{,}0826$, $D_{JK}=1{,}311$ *Мгц*.

Т Бирштейн

**33598. Исследование микроволнового поглощения в перхлорилфториде. Лайд, Манн** (Search for microwave absorption in perchlorylfluoride. Lide David R., Jr, Mann D. E.), J. Chem. Phys., 1956, 25, № 3, 595 (англ.)

С помощью спектрометра со штарковской модуляцией с чувствительностью до $2\cdot10^{-8}$ $см^{-1}$ в диапазоне 19,5—34 *кМгц* исследовано поглощение в $ClO_3F$. Особо тщательно исследованы области 21 *кМгц* (чувствительность $5\cdot10^{-9}$ $см^{-1}$) и 42 *кМгц* (чувствительность $5\cdot$

$\cdot 10^{-8}$ *см*$^{-1}$), где должны лежать переходы $J = 1 \to 2$ и $J = 3 \to 4$, $K = 3 \to 3$ (РЖХим, 1957, 33593). Поглощения обнаружено не было, что свидетельствует о малой величине дипольного момента молекулы $\mu \leqslant 0{,}09$ *D*. Малое значение $\mu$ указывает на симметричную структуру молекулы $ClO_3F$, симметрия $C_{3v}$. Т. Бирштейн

**33599. Теория времени релаксации в квадрупольном резонансе. Эйан** (La théorie des temps de relaxation résonance quadrupolaire. Ayant Yves), J. phys. et radium, 1956, **17**, № 4, 338—342 (франц.)

Считается, что ядерная квадрупольная релаксация обеспечивается флюктуациями градиента поля электронов вследствие колебаний. Величина $1/T_1$, обратная времени релаксации, определяется спектральной плотностью $J_1(\omega)$ и $J_2(\omega)$ величин $\theta$ и $\theta^2 - \overline{\theta}^2$, где $\theta$ — отклонение связи от среднего положения, $\omega$ — частота квадрупольного резонанса (для спина $^3/_2$): $(1/T_1) = 3\pi\omega^2 [J_1(\omega) + J_2(\omega)/4]$. $\omega$ мала по сравнению с частотой осцилляций; поэтому вместо $J_1(\omega)$, $J_2(\omega)$ можно взять $J_1(0)$, $J_2(0)$. $J_1$ и $J_2$ найдены для случая: 1) одномерной цепочки осцилляторов, 2) двумерной решетки. Автор воспользовался связью спектральной плотности $J$ и функции корреляции (ФК) $K$ для хаотично изменяющихся величин: $K(\tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} J(\omega) \exp(i\omega\tau)\, d\omega$. В данном случае хаотично изменяются параметры системы взаимодействующих осцилляторов. Потенциал взаимодействия $V$ определяется матрицей $A$: $2V = \Sigma_{i,} A_{ij} \cdot q_i q_j$. В представлении, где $A$ — диагональная матрица, получается система осцилляторов $\xi_r = a \cos \cdot (\omega_2 t + \psi)$ с собственными частотами $\omega_2 = A_r' / I$ ($I$ — эффективная масса осциллятора). Осциллятор обладает ФК $\xi(t)\xi(t+\tau) = kT \cos \omega_2\tau / I\omega_2^2$. Если $\theta = qi$, то ее ФК равна $K_1(\tau) = (KT/I) \int_0^{\infty} D(\omega)(\cos\omega\tau/\omega^2) d\omega$. Здесь $ND(\omega)\,d\omega$ — число осцилляторов, имеющих частоту $\omega, \omega + d\omega$, а $N$ — число степеней свободы системы. Отсюда $I_1(\omega) = kTD(|\omega|)/2I\omega^2$. ФК $K_2$ для величины $\theta^2 - \overline{\theta}^2$ связана с $K_1$: $K_2(\tau) = 2(K_1(\tau))^2$. Для линейной цепочки осцилляторов принята матрица $A_{n,n} = A$; $A_{n,n\pm1} = A\alpha$; здесь $\alpha < {}^1/_2$. В этом случае найдено, что $J_1(0) = 0$, $J_2(0) = \infty$. Видимо, для линейной цепочки принятый здесь механизм не будет главным. Для двумерной решетки принята матрица $A_{n,m;n,m} = A$; $A_{n,m;n,m\pm1} = A\alpha$; $A_{n,m;n\pm1,m} = A\beta$. Рассмотрены случаи узкой и широкой полосы частот осциллятора. В первом случае $J_2(0) = 0{,}5(kT/T)^2/\omega_1\omega_0^4$; во втором — $J_2(0) = 4(kT/I)^2/(\omega'' + \omega')^2(\omega'' + \omega')\omega'\omega'$; здесь $\omega'$, $\omega''$ — крайние частоты спектра, $\omega_1$ — ширина и $\omega_0$ — центр полосы частот осциллятора. Аналогичные результаты получены при квантовомеханич. решении задачи: при высоких т-рах время $T_1$ изменяется пропорционально $1/T^2$, при низких — по закону $\exp \cdot (\hbar\omega_0/kT)$. Считается, что полученные результаты применимы к случаю трехмерной решетки взаимодействующих осцилляторов. К. Валиев

**33600. Электронный спиновый резонанс в свободных радикалах, полученных из диариламинов. Хоскинс** (Electron spin resonance in free radicals derived from diarylamines. Hoskins Raymond), J. Chem. Phys., 1956, **25**, № 4, 788 (англ.)

На частоте $\sim 9000$ *Мгц* изучены спектры парамагнитного резонанса стабильных радикалов (СР), полученных путем окисления некоторых диариламинов (I) при пропускании $O_2$ через нагретый р-р I в смеси толуола и спиртовой щелочи. Судя по спектру, при окислении дифениламина получается СР вида $(C_6H_5)_2 \cdot NO \cdot$: спектр состоит из триплета, обусловленного взаимодействием неспаренного электрона со спином ядер $N^{14}$ ($I=1$); линии триплета расщеплены на ряд узких линий за счет взаимодействия с протонами фенильных колец; $g=2{,}0062$. Предположение о том, что при нагревании до 90° р-ра тетрафенилгидразина в толуоле первый частично диссоциирует с образованием СР $(C_6H_5)_2N \cdot$, не удалось подтвердить методом парамагнитного резонанса: вместо ожидаемого триплета наблюдены 5 линий. По-видимому, образующийся при нагревании р-ра СР содержит два атома азота, т. е. является гидразилом. Спектр СР, полученного окислением N-фенил-2-нафтиламина, состоит из 4 триплетов. Видимо, волновая функция неспаренного электрона только на 4 попарно эквивалентных протонах имеет *s*-характер. К. Валиев

**33601. Электронное спиновое резонансное поглощение в перилене, растворенном в серной кислоте. Йокодзава, Миясита** (Electron spin resonance absorption of perylene in sulfuric acid solution. Yokozawa Y., Miyashita I.), J. Chem. Phys., 1956, **25**, № 4, 796—797 (англ.)

На частоте 9000 *Мгц* и в интервале т-р от комнатной до т-ры жидкого воздуха изучена температурная зависимость интенсивности резонансного поглощения спинами электронов в р-ре перилена в серной к-те. Поглощение уменьшается с понижением т-ры, приближаясь к некоторой постоянной величине. Авторы считают, что убывающая часть поглощения обязана возбужденному триплетному ($S=1$) состоянию молекулы перилена, а постоянная часть — свободным радикалам ($S=1/2$). Из наклона графика оценивается разность энергий основного и триплетного состояний; равная 1,7 *ккал*. В осадках из р-ра, полученных при погружении в ледяную воду, наблюдается поглощение, не зависящее от т-ры и обусловленное, по-видимому, свободными радикалами. К. Валиев

**33602. Спектры парамагнитного резонанса порфиновых производных меди. Инграм, Беннетт, Джордж, Голдстейн** (The paramagnetic resonance spectra of copper porphin derivatives. Ingram D. J. E., Bennett J. E., George P., Goldstein J. M.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 14, 3545—3546 (англ.)

Наблюдена сверхтонкая структура (СТС) парамагнитного спектра иона меди в комплексах с $\alpha$, $\beta$, $\gamma$, $\delta$-тетрафенилпорфином и его парахлорпроизводных. Дипольные взаимодействия между ионами меди малы даже в конц. солях, что связано с большой величиной молекул; поэтому СТС удается разрешить без магнитного разбавления. В производных, не содержащих хлора, при 20° K и на частоте 36 000 *Мгц* наблюдены обычные 4 линии СТС иона меди, описываемые постоянными $A=0{,}025$, $B=0{,}003$ *см*$^{-1}$, $g_{\parallel}=2{,}17$, $g_{\perp}=2{,}05$. Однако спектр производных с хлором содержит большее число линий, что обязано, по мнению авторов, сверхтонкому взаимодействию спинов иона меди и ядер хлора. По-видимому, магнитный электрон иона меди может переходить к периферич. атомам Cl через $\pi$-орбиты системы сопряженных колец, т. е. происходит внутримолекулярное перемещение магнитного электрона парамагнитного иона на расстояние 9—10 А. К. Валиев

**33603. Сверхтонкая структура спектра парамагнитного резонанса $^{53}Cr^{3+}$ в $Al_2O_3$. Маненков А. А., Прохоров А. М.,** Ж. эксперим. и теор. физики, 1956, **31**, № 2, 346—347

Ионы $Cr^{3+}$, введенные в корунд, дают спектр парамагнитного резонанса, состоящий из нескольких линий тонкой структуры (РЖХим, 1956, 3294). При конц-ии хрома $\sim 10^{-4}$ все линии имеют одинаковую ширину (13 *гс*), которая не зависит от т-ры и от дальнейшего разбавления. Это позволяет считать ширину при малых конц-иях обусловленной главным образом магнит-

ным взаимодействием ионов хрома с ядрами $Al^{27}$. При столь малых конц-иях наблюдается сверхтонкая структура от ядер $Cr^{53}$ (естественное содержание 9,4%, спин 3/2) в виде слабых сателлитов возле линий тонкой структуры. Сверхтонкая структура, наблюдаемая в образцах, обогащенных $Cr^{53}$, позволила оценить константы $A$ и $B$, входящие в спиновый гамильтониан: $B \approx A = (1{,}70 \pm 0{,}05) \cdot 10^{-3}$ *см*$^{-1}$. Константа $A$ в корунде близка к $A$ в квасцах, но больше, чем в цианиде.

Л. Шекун

**33604. Сверхтонкая структура линий парамагнитного резонанса в переохлажденных растворах $^{51}V^{2+}$, $^{53}Cr^{3+}$ и $^{55}Mn^{2+}$. Гарифьянов Н. С.,** Докл. АН СССР, 1956, **109**, № 4, 725—727

Р-ры солей $MnCl_2$ (0,5 *M*), $Cr(NO_3)_3$ (0,05 *M* и $VCl_2$ (0,1—0,5 *M*) в этиловом спирте и глицерине замораживались при т-ре 90° К. Изучалась зависимость $g$-фактора (кривые поглощения имели только один максимум) от частоты осциллирующего поля в диапазоне 58—520 *Мгц*. Согласно теории сверхтонкого взаимодействия в слабых магнитых полях один максимум должен получаться в случае, когда механич. моменты ядра и электронной оболочки иона совпадают. Это условие выполняется для $Mn^{55}$ и $Cr^{53}$. Для $V^{51}$ должно быть три пика, и возможно, что на опыте наблюдался результат их наложения. Из сравнения $g$-факторов с теорией, учитывающей электрич. поля кристалла, найдено, что условия слабых магнитных полей выполняются для $Cr^{53}$ при $\nu \leqslant 58$ *Мгц*, для $Mn^{55}$ при $\nu \leqslant 150$ *Мгц*, для $V^{51}$ при $\nu \leqslant 100$ *Мгц*. На частоте 9580 *Мгц* в переохлажд. р-рах наблюдались широкие кривые без разрешенной сверхтонкой структуры.

Л. Шекун

**33605. Парамагнитный резонанс в двух видах железных квасцов. Датэ** (Paramagnetic resonance of two iron alums. Date Muneyuki), Sci. Repts. Res. Insts Tohoku Univ., 1954, **A6**, № 5, 497—502 (англ.)

С целью определения расщепления $\delta$ основного уровня $^6S$ иона $Fe^{3+}$ электрич. полем кристалла изучена тонкая структура спектра парамагнитного резонанса в $Fe(NH_4)(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ (I) и $FeK(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ (II). Измерения проведены при длине волны 3,2 и 1,5 *см*. В неразб. кристаллах тонкая структура спектра не разрешается из-за больших магнитных взаимодействий, уширяющих линии. При разбавлении изоморфной солью алюминия в отношении 1 : 25 в **I** наблюдаются три линии; найденное из анализа расстояний между линиями значение согласуется с ранее известными значениями: $\delta = 0{,}032$ *см*$^{-1}$ (Weidner R. T. и др., Phys. Rev., 1949, **76**, 1727). В **II** неполно разрешенные линии тонкой структуры появляются только при разбавлении солью алюминия в отношении 1 : 385 и длине волны 1,5 *см*. По-видимому, здесь $\delta$ имеет тот же порядок, что и в **I**, а ширина линий больше, чем в **I**. Различие в ширине линий можно объяснить или разным временем спин-решеточной релаксации в **I** и **II**, или большей неоднородностью электрич. поля в **II**. К. Валиев

**33606. Доказательство наличия двойной ковалентной связи из данных парамагнитного резонанса, оптического поглощения и рентгенографии. Пальма-Витторелли, Пальма, Палумбо, Сгарлата** (Evidence for a double covalent bond from paramagnetic resonance, optical absorption and X-ray data. Palma-Vittorelli M. B., Palma M. U., Palumbo D., Sgarlata F.), Nuovo cimento, 1956, **3**, № 4, 718—730 (англ.; рез. итал.)

Изучено парамагнитное резонансное поглощение в порошке $VOSO_4 \cdot 5H_2O$. Измерения приведены при 4; 77 и 300° К на частоте 9000 *Мгц*. Найденные значения $g$-фактора отличаются от электронного (2,0023) на величину (8; 3; 12) $10^{-3}$ для т-р 4, 77 и 300° К соответственно. Расстояние между точками максим. наклона резонансной линии равно $\Delta H_m = 128 \pm 5$ *э*, а полуширина $(\Delta H^2)^{1/2} = 60 \pm 15$ *э*; линия, видимо, близка к гауссовой (для гауссовой $\Delta H_m = 2\ (\Delta H^2)^{1/2}$). Оптич. поглощение позволяет определить расщепление орбитальных уровней в поле кристалла. Центр полосы поглощения имеет $\lambda = 7700$, что соответствует расстоянию между орбитальными уровнями 13000 *см*$^{-1}$. Попытка объяснить наблюденные значения $g$-фактора, исходя из чисто ионной связи иона $V^{4+}$ в состоянии $^2D_{1/2}$ с окружением, оказалась неудачной. Рассматривалось расщепление орбитального квинтиплета в сильном куб. + слабом тетрагон. поле. В этом случае $\Delta g_{\parallel} = 8\lambda / D'$, $\Delta g_{\perp} = 2\lambda / D$, где $\lambda$ — константа спин-орбитальной связи, $D$ и $D'$ — расстояние между орбитальными уровнями в поле кристалла. Оценивая $\lambda$ путем экстраполяции данных Лапорта (Laporte O., Z. Phys., 1928, **47**, 761), найдена величина в 200 *см*$^{-1}$; $D$ — расстояние между уровнями, для которых наблюдалось оптич. поглощение $D = 13\,000$ *см*$^{-1}$; оценка $D'$ дает величину $5 \cdot 10^4$ *см*$^{-1}$. Из этих данных $\Delta g_{\parallel} = 3 \cdot 10^{-2}$, $\Delta g_{\perp} = 3 \cdot 10^{-2}$, что не согласуется с данными опыта. Еще большее расхождение получается, если допустить сильную цилиндрич. и слабую тетрагон. компоненты поля кристалла. При возникновении ковалентной связи иона $V^{4+}$ с ионами кислорода константа спин-орбитальной связи уменьшится: $\lambda' = k\lambda$, $k < 1$. Ион $V^{4+}$ может образовать две ($\sigma$ и $\pi$) ковалентные связи, которые возникают путем наложения гибридных $3d$- или $3d\,4s$-орбит иона $V^{4+}$ и $2p$- или $2s\,2p$-орбит иона кислорода. Оценка $\lambda'$ дает величину 80 *см*$^{-1}$, после чего вычисленные значения $g$ согласуются с измеренными. Наличие ковалентной связи между V и O подтверждается рентгенографич. исследованием (РЖХим, 1956, 64274). К. Валиев

**33607. Парамагнитный резонанс ионов урана. Блини, Ллуэллин, Джонс** (Paramagnetic resonance of uranium ions. Bleaney B., Llewellyn P. M., Jones D. A.), Proc. Phys. Soc., 1956, **B69**, № 8, 858—860 (англ.)

При т-ре 20° К наблюден парамагнитный резонанс в монокристаллах $CaF_2$ (I) и $SrF_2$ (II), содержащих 0,1% (1%) по весу $UF_3$ или $NaF_3$. Судя по спектру, в кристаллах имеются три типа магнитных ионов с магнитными осями симметрии вдоль куб. осей. Магнитные ионы имеют нечетное число электронов, и, по-видимому, трехвалентны: $U^{3+}$, $Nd^{3+}$. Они занимают место двухвалентного иона металла в куб. решетке ионов фтора; избыточный ион $F^-$ занимает промежуточное положение вблизи центра куба примыкающих к $M^{3+}$ ионов $F^-$. Другое расположение атомов не согласуется с наблюдаемым спектром. Промежуточный ион $F^-$ уменьшает симметрию поля кристалла от куб. до тетрагон. с осью вдоль одной из куб. осей. Тетрагон. поле расщепляет основное состояние $^4I_{9/2}$ ионов $U^{3+}$ и $Nd^{3+}$ на крамерсовы дублеты; нижний дублет характеризуется смесями функций момента кол-ва движения ($|M\rangle = |J_z\rangle$): $\alpha|\pm 9/2\rangle + \beta|\pm 1/2\rangle + \gamma|\pm 7/2\rangle$. С помощью этих функций удается объяснить наблюденные $g$-факторы линий. В спектре $U^{3+}$ наблюдается сложная сверхтонкая структура линий, обязанная спинам ядер фтора. Эта структура отсутствует в спектре $Nd^{3+}$, подтверждая, что $4f$-электроны редкоземельных элементов не участвуют в образовании хим. связей, а $5f$-электроны ионов актинидов, имеющих растянутые волновые функции, перекрывающиеся с волновыми функциями ионов фтора, участвуют в образовании хим. связей. К. Валиев

**33608. Сдвиги ядерного магнитного резонанса в группах CH вследствие пространственных затруднений. Рид** (Nuclear magnetic resonance steric shifds in

—CH groups. Reid C.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 13, 3225—3226 (англ.)

Изучался магнитный резонанс протонов в ароматич. молекулах с конденсированными кольцами. Атомы H в положениях 4 и 5 дают пик, сдвинутый по отношению к остальным протонам молекулы. Получены следующие величины сдвигов в *гц* (в скобках приведены вычисленные расстояния между протонами в положениях 4 и 5, в Å); 3,4-бензофенантрен 68 (0,53); 1,2,5,6-дибензоантрацен 45 (1,71); 1,2,5,6-дибензофлуорен 40 (1,73); фенантрен 42 (1,76); флуорен 12 (2,72); флуорантен 0 (2,95). Несмотря на то, что расстояния H—H вычислялись для плоских моделей молекул, сдвиг монотонно убывает с возрастанием этих расстояний. Аналогичные сдвиги были наблюдены в перилене (25 *гц*) и хризене (35 *гц*), молекулы которых содержат по две пары стерически взаимодействующих протонов. Л. Шекун

**33609. Необычный магнитный резонансный мультиплет фтора. Сайка, Гутовский** (An unusual fluorine magnetic resonance multiplet. Saika S., Gutowsky H. S.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 18, 4818—4819 (англ.)

Найдено, что в молекуле $(CF_3)_2NCF_2CF_3$ (**I**) ядра F, разделенные 4 и 5 хим. связями, имеют значительно большие константы взаимодействия, чем ядра, разделенные 3 связями. В спектре резонанса F для жидкого **I** при 16,685 *Мгц* найдены 3 основные линии, отнесенные на основании интенсивностей к группам $N—CF_2—$, $C—CF_3$ и $(CF_3)_2N$ (*A*, *B* и *C* соответственно). Относительно $CF_3COOH$ с хим. сдвигом ($\delta = 10^5(H_r - H_c)/H_r$) —1,99, —0,85 и +2,31 соответственно. Спектры *A* и *B* являются септетами с относительными интенсивностями 1 : 6 : 15 : 20 : 15 : 6 : 1, что характерно для взаимодействия с 6 эквивалентными ядрами с спином 1/2. Отсюда авторы заключают, что ядра F в $(CF_3)_2N$ взаимодействуют с ядрами F как в $N—CF_2—$, так и в $C—CF_3$, причем константы взаимодействия равны 16 и 6 *гц* соответственно. Расщепления, обусловленного взаимодействием между ядрами F в $N—CF_2$ и $C—CF_3$, не обнаружено, так что константа не превышает 1 *гц*. Поэтому авторы полагают, что имеются 2 или более вклада в взаимодействие F—F, сравнимые по величине и противоположные по знаку. Е. Шусторович

**33610. Изучение ядерного магнитного резонанса путем наблюдения резонансной линии электронного спина. Фехер** (Observation of nuclear magnetic resonances via the electron spin resonance line. Feher G.), Phys. Rev., 1956, **103**, № 3, 834—835 (англ.)

При помощи резонансного метода с двумя частотами наблюден ядерный резонанс на ядрах парамагнитных атомов. Опыты проведены при т-ре 1,2° K на образцах кремния, содержащих примесь парамагнитных ионов фосфора ($S = 1/2$, $I = 1/2$) и лития. Частота электронного резонанса и внешнее поле $H_0$ оставались неизменными (при измерениях на фосфоре $\nu_e = 8824{,}02$ *Мгц*, $H_0 = 8133{,}85$ *э*), а частота ядерного резонанса модулировалась. Возникающее резонансное поглощение спинами ядер приводило к резкому изменению разности заселенностей тех уровней, между которыми наблюдался электронный резонанс. Поэтому интенсивность линии электронного резонанса уменьшалась. Резонансные частоты для ядер фосфора равны 11,59 и 53 *Мгц*; найденное отсюда значение ядерного *g*-фактора равно 2,265 ± 0,004. На образцах кремния, содержащих литий, резонансные частоты равны 4,89 и 5,74 *Мгц* при $H_0 = 3217$ *э*; отсюда определена константа сверхтонкой связи лития: $A = 0{,}85 \pm 0{,}01$ *Мгц*. Метод использован также для изучения *F*-центров в KCl. К. Валиев

**33611. Изучение протолиза метиламмониевого иона в воде при помощи протонного магнитного резонанса. Грунвальд, Ловенштейн, Мейбум** (Study of the protolysis of methylammonium ion in water by proton magnetic resonance. Grunwald Ernest, Lowenstein A., Meiboom S.), J. Chem. Phys., 1956, **25**, № 2, 382—383 (англ.)

Наблюденный при малых pH спектр протонного резонанса р-ра хлоргидрата метиламина в воде состоит из 4 линий, обязанных спин-спиновому взаимодействию между протонами групп $CH_3$ и $NH_3$ и трех линий, обязанных спин-спиновому взаимодействию внутри группы $NH_3$; кроме того, имеется линия, обязанная протонам молекул воды. Форма этих линий сильно изменяется при увеличении pH р-ра. По-видимому, причиной этого эффекта является изменение скорости протолиза метиламмониевых ионов (**I**). С помощью теории (РЖХим, 1953, 8092, 1956, 46391) по форме наблюденных линий вычислены абс. значения скорости протолиза. Опыты проводились на частоте 31,65 *Мгц* при т-ре 19 ± 2°; pH менялось от 0,96 до 8,56, а конц-ия **I** — от 0,272 до 4,47 *М*. В пределах указанных конц-ий табулированы значения скорости протолиза, а также константы равновесия этой р-ции. К. Валиев

**33612. Спектр ядерного магнитного резонанса $Na^{23}$ в $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$. Холуй, Петч** (The nuclear magnetic resonance spectrum of $Na^{23}$ in $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$. Holuj F., Petch H. E.), Canad. J. Phys., 1956, **34**, № 11, 1169—1170 (англ.)

На частоте 6,538 *Мгц* ($H = 5800$ *э*) при комнатной т-ре изучен спектр магнитного резонанса ядер $Na^{23}$ ($I = 3/2$) в монокристаллах $Na_2H_2PO_4 \cdot 2H_2O$. В элементарной ячейке кристалла имеется 4 неэквивалентных атома Na; поэтому спектр состоит из 12 линий, соответствующих трем разрешенным переходам для каждого ядра. Когда магнитное поле *H* направлено перпендикулярно к одной из осей *a*, *b*, *c* кристалла, наблюдаются 6 линий (в этом случае атомы Na попарно имеют одинаковые уровни энергии спинов ядер); если же поле *H* перпендикулярно сразу к двум осям — наблюдаются 3 линии (уровни энергий всех 4 ядер Na одинаковы). Найдены: константа квадрупольной связи ядер $Na^{23}$ $(e^2QdE_z/d)/h = 1178{,}6 \pm 0{,}5$ *кгц* и параметр асимметрии осевого тензора градиента электрич. поля (ГЭП) на ядрах $Na^{23}$ $\eta = 0{,}467 \pm 0{,}002$. Используя известное значение $Q = 0{,}100 \pm 0{,}003$ *барн* для ядра $Na^{23}$ (Lew H., Phys. Rev., 1949, **76**, 1086), найдено значение ГЭП на ядрах $Na^{23}$ вдоль главной оси *z* тензора: $dE_z/dz = 1{,}6 \cdot 10^{14}$ CGSE. Табулированы значения направляющих косинусов между осями тензоров ГЭП на 4 неэквивалентных ядрах $Na^{23}$ и осями *a*, *b*, *c* кристалла. К. Валиев

**33613. Исследования ядерного магнитного резонансного поглощения с большим разрешением. Бернстейн, Шнейдер** (High-resolution nuclear magnetic resonance spectroscopy. Bernstein H. J., Schneider W. G.), Nature, 1956, **178**, № 4546, 1328—1329 (англ.)

Обзор.

**33614. Измерение малых констант ядерной спин-спиновой связи. Рейлли** (Measurement of small nuclear spin-spin coupling constants. Reilly C. A.), J. Chem. Phys., 1956, **25**, № 3, 604—605 (англ.)

Предложен метод определения малых констант *J* ядерной спин-спиновой связи в пределах одной молекулы (благодаря этой связи возникает мультиплетная структура линии ядерного резонанса), метод применяется в случаях, когда разрешающая сила обычного ядерного спектроскопа оказывается недостаточной из-за неустойчивости постоянного магнитного поля. Когда скорость смещения магнитного поля $R = dH_0/dt > (4\gamma T_2^2)^{-1}$ ($\gamma$ — ядерное гиромагнитное

отношение, $T_2$ — время спин-спиновой релаксации ядер), то наблюдаются переходные процессы вида затухающих колебаний $V(t) = 2^{n-1}V_0^{\exp(-t/t_0)} \cos\{{}^1/_2\gamma \times \times Rt^2 - (n-1)\pi Jt\}\cos(\pi Jt)$, где $n$ — число линий в мультиплете. Сравнивания наблюденный сигнал и график функции $V(t)$, легко определить $J$. Так, измеренное этим методом значение константы взаимодействия неэквивалентных ядер $F$ (I) и $F$ (II) для $CF_2 - CCl = = CCl - CF_2$ (I) — $CF_2$ (II) равно 3,01 *гц*; обычный метод дает 3,0 *гц*. Для $J$ в $CF_3CF_3COOH$ найдено значение 1,48 *гц*; обычным методом эти линии не удается разрешить. К. Валиев

33615. **Зависимость времени протонной релаксации в растворах $Mn^{2+}$ от магнитного поля. Блум** (Field-dependent proton relaxation times in solutions of Mn++. Bloom Arnold L.), J. Chem. Phys., 1956, **25**, № 4, 793—794 (англ.)

При т-рах 5, 25 и 60° измерено изменение отношения $T_2/T_1$ ($T_1$, $T_2$ — времена спин-решеточной и спин-спиновой релаксации) для протонов в р-ре $0{,}5 \cdot 10^{-4}$ *M* $MnCl_2$ в деминерализованной воде в зависимости от поля. Измерения $T_1$ и $T_2$ в магнитном поле земли, где $T_1 = T_2 = 1{,}5 \cdot 10^{-5}$ сек./$N$ ($N$ — конц-ия р-ра), и затем значения $T_1$ измерены в полях до 500 *э*. График отношения $T_2/T_1$ характеризует изменение $T_1$ при возрастании $H_0$ (резонансной частоты $\nu_0$). График $T_2/T_1$ имеет спадающий характер с двумя горизонтальными площадками и в 1-й части хорошо описывается корреляционной функцией $T_2/T_1 = \alpha + (1-\alpha)/(1+4\pi^2\nu_0^2\tau^2)$ (РЖХим, 1955, 3329) с $\alpha = 0{,}33$ и $\tau = 2{,}1$ μсек. При выводе ф-лы предполагалось, что протон в течение времени $\tau$ близко всязан с ионом $Mn^{2+}$, а затем — с невозмущенной частью молекул р-рителя. Другой спад графика объясняется, если допустить наличие двух времен корреляции для движения протонов в р-ре. Автор предполагает, что $\tau = 2{,}1$ μсек.— время жизни молекулы воды в гидратной оболочке (слое) иона, а более короткое время связано с протонным обменом между гидратной оболочкой и ее окружением. К. Валиев

33616. **Времена ядерной спин-решеточной релаксации ароматических и алифатических протонов. Недербрагт, Рейлли** (Nuclear spin-lattice relaxation times of aromatic and aliphatic protons. Nederbragt G. W., Reilly C. A.), J. Chem. Phys., 1956, **24**, № 5, 1110—1111 (англ.)

При 25° измерены времена $T_1$ протонной спин-решеточной релаксации в толуоле (I), мезитилене (II), *п*-ксилоле (III), в р-рах **I** и **III** в $CS_2$ (11 об.%), а также в бензоле. **I**, **II** и **III** имеют неэквивалентные протоны в ароматич. кольце и в метильных группах; эти протоны дают при резонансе отдельные линии. Найдено, что $T_1$ для первых ~ в 2 раза длиннее, чем для вторых (в **I** 16 и 9, в **II** 10 и 5, в **III** 14 и 7,5 сек. соответственно), и быстрее возрастает при разбавлении. По мнению авторов, в р-рах в $CS_2$ релаксация вызвана в основном внутримолекулярными магнитными взаимодействиями. В чистых в-вах протоны ароматич. кольца релактируют главным образом за счет межмолекулярных взаимодействий; для протонов метильных групп роль межмолекулярных взаимодействий меньше. К. Валиев

33617. **Обратимость и необратимость в ядерном резонансе. Зейден** (Réversibilité et irréversibilité en résonance nucléaire. Seiden Joseph), C. r. Acad. sci., 1956, **243**, № 17, 1201—1203 (франц.)

На основании ур-ния Шредингера доказывается необратимость процесса спин-решеточной релаксации для системы из $N$ независимых ядерных спинов с гамильтонианом $H = H + V(t)$, $\overline{V(t)} = 0$, где $H$ — невозмущенная часть, $V(t)$ — стационарное во времени возмущение спина в магнитном поле со стороны решетки, которая считается термостатом и описывается законами классич. физики. Развитие каждого спина $j$ определяется волновой функцией $\psi^{(j)}(t) = T^{(j)}(t)\,\psi^{(j)}(0) = = \Sigma_m a_m^{(j)}(t)\,|\,m)$, где $T^{(j)}(t)$ — оператор развития спина $j$, $|\,m)$ — волновые функции невозмущенной системы. Обмен энергии между спинами и решеткой характеризуется коэфф. $\sigma_{mn}(t) = \overline{a_n^*(t)\,a_m(t)} = = 1/N\,\Sigma_{j=1}^{N} a_n^{(j)*}(t)\,a_m^{(j)}(t)$. Такой способ усреднения позволяет уточнить характер начальных условий, приводящих к релаксации. У. Копвиллем

33618. **Обратимость и необратимость в ядерном резонансе. Зейден** (Réversibilité et irréversibilité en résonance nucléaire. Seiden Joseph), C. r. Acad. sci., 1956, **243**, № 18, 1308—1310 (франц.)

Завершено доказательство (см. пред. реф.) теоремы о необратимости процесса спин-решеточной релаксации (СРР). Путем внесения в ур-ние Шредингера (УШ), написанное для $\sigma_{mm}(t)$, разложения $T^{(j)}(t)$ по степеням $V(t)$ доказано, что в системе возможна СРР (развитие системы прямым путем в сторону равновесия), если в начальный момент существует последовательность интервалов $\varepsilon = (\mathbf{a}, \mathbf{a} + \delta\mathbf{a})$ со следующими свойствами: 1) все $\psi^{(j)}(0)$, для которых векторы **а** с координатами $a_m^{(j)}(0)$ попадают в $\varepsilon$, можно считать одинаковыми; 2) подавляющее большинство из $\varepsilon$ содержит большое число спинов жидкого в-ва. При доказательстве использованы результаты неопубликованных вычислений; 3) $\sigma_{mm}(t)$ зависит только от $\sigma_{kk}(0)$; 4) матричные элементы порядка $2n$ для $V(t)$ могут быть вычислены при помощи м.-элементов второго порядка для $V(t)$; 5) время развития $t$ должно быть больше времени корреляции $\tau_c$ для $V(t)$. Из 1) и 2) следует, что $N$ не может быть меньше $\infty$, в противном случае усреднение СР-взаимодействия внутри различных $\varepsilon$ невозможно. Для $N < \infty$ доказательство теоремы на основании УШ невозможно: это означало бы, что равенство $\langle M(t)\rangle$ (ср.) $= \mathrm{Tr}\,[\sigma(t)M]$ справедливо при $N < \infty$, т. е. флюктуации величины $M(t)$ невозможны даже в микромире. По мере убывания $N$ система будет проходить все более и более короткие беспорядочные циклы Пуанкаре. Несовершенство данного доказательства состоит в том, что $H$ зависит явно от времени. Это есть следствие неквантового описания решетки. У. К

33619. **Магнитные свойства феррихрома и ферровердина. Эренберг** (Magnetic properties of ferrichrome and ferroverdin. Ehrenberg Anders), Nature, 1956, **178**, № 4529, 379—380 (англ.)

Измерения магнитной восприимчивости $\chi$ железосодержащих пигментов феррихромов (I) гриба *Ustilago sphaerogena* и ферровердина (II) из стрептомицета предприняты с целью выяснения их структуры. Парамагнитные свойства **I** изучены при 20° в 0,1 *M* фосфатном буфере при pH 6,9. $\chi_1 = 13630 \cdot 10^{-6}$ (5,68 магнетона Бора) и уменьшается на $3500 \cdot 10^{-6}$ после восстановления **I** (4,93 магнетона Бора), что указывает на переход парамагнитного Fe из трехвалентного в двухвалентное. Величина $\chi$ показывает, что Fe в **I** связано с другими атомами только слабыми ковалентными связями. Для **II** $\chi = 125(\pm 160) \cdot 10^{-6}$ в р-ре метанола и 20 $(\pm 80) \cdot 10^{-6}$ эл.-маг. ед. в р-ре этиленгликоля. Из этого можно заключить, что Fe в **II** двухвалентно и диамагнитно и что не менее четырех из шести внутрикомплексных групп **II** содержат кислород или углерод, связанные с Fe ковалентными связями. А. Городецкая

**33620. Внутримолекулярные взаимодействия в теории оптической активности. Сюй Гуан-сянь** (旋光理論中的鄰近作用. 徐光憲), 化學學報, Хуасюэ кюэбао, Acta chim. sinica, 1955, 21, № 1, 14—32 (кит.; рез. англ.)

При проверке расчета оптич. активности 3-метилциклопентанона (**I**), проведенного ранее (Kauzmann, Walter, Eyring, Chem. Rev., 1940, **26**, 339), показано, что из-за ошибок в вычислениях найденное значение +59,2° не верно и должно равняться +24,9°. Если считать эффективный заряд атомов C ($\alpha$) в **I** равным не 1,475, а 2,98, то $[M]_D = +6,9°$. Расхождение расчета $[M]_D$ с опытом $[M]_D = \pm 130°$ объясняется тем, что воздействие асимметричного поля молекулы на электрон хромофорной группы сводилось к действию неэкранированного положительного заряда ядра каждого атома C, тогда как вернее его считать воздействием со стороны каждой хим. связи. При этом учитывается как перекрывание орбиты хромофорного электрона с остальными (как в первом случае), так и потенциал поля квадрупольного момента молекулы. Каждую связь C — H автор представляет как систему двух положительных зарядов и отрицательного электронного облака с функцией распределения $\Phi = (\alpha^{2,5} / \sqrt{3\pi})\, r \exp(-\alpha r)$ (1); центр облака, от которого отсчитывается $r$, смещен относительно середины связи ($A$) на 0,079 ат. ед. Дипольный момент связи $\mu = 0,158$ ат. ед. $= 0,4\ D$. Квадрупольный момент ($Q$) такой связи C — H составляет 2,11 ат. ед. относительно $A$. Расчет произведен для $\alpha = 1,475$; 2,98 и $\infty$. Распределение электронной плотности по связи C — H при $\alpha = 2,98$ близко к распределению, вычисленному по методу ЛКАО. C — C связь моделируется таким же образом, но центр электронного облака совпадает с серединой связи, ($\mu = 0$, $Q = 4,25$ ат. ед.). Возмущающий потенциал $v$ складывается из воздействия эффективных зарядов ядер $\Sigma_i - z_i' e^2 / r_i$ и электронных облаков на связях $+ \Sigma_j e^2 \int \Phi_j^2 d\tau / \rho_j$. Выражение для $v$ подставляется в ф-лу для оптич. вращающей способности молекулы $\beta$. После вычисления матричных элементов электрич. и магнитного дипольных моментов перехода $2p \rightarrow 3d$ хромофорного электрона с водородоподобными атомными функциями для $\beta$, для $D$-линии Na получается $[M]_D = -7,15 \cdot 10^3 \cdot [(n^2 + 2) / 3]\, \Sigma_i (\gamma_x \cdot \gamma_y \cdot \gamma_z)_i D_i q_i$, где суммирование производится как по атомам, так и по связям, $q_i$ — заряд возмущающего центра, $(\gamma_x \cdot \gamma_y \cdot \gamma_z)_i$ — произведение направляющих косинусов $i$-того центра в системе координат, связанной с хромофорной группой $D_i = [1/(E_{2p'z} - E_{3dxy})] \int \psi_{2p'z} V_i \psi_{3dxy} (z_b^2 / x_b y_b)\, d\tau$ (индекс $b$ относится к координатам хромофорного электрона). Построены таблицы и графики $D_i$ в зависимости от расстояния $i$-того центра от хромофорной группы как для случая, когда центром является незаэкранированное полностью ядро, так и для случая, когда центром является электронное облако связи при $\alpha$ 1,475; 2,98 и $\infty$. На основе этих данных вычислена величина $[M]_D$ для 3-метилциклопентанона и вклад в нее каждого возмущающего центра в отдельности. При $\alpha = \infty$ перекрывание орбит хромофорного электрона с остальными равно нулю, и вся активность $[M]_D$ обусловлена воздействием поля мультипольных моментов остальных связей на хромофор. Этот эффект для 3-метилциклопентанона оказывается гораздо сильнее перекрывания орбит: $[M]_D$ при $\alpha = \infty$ есть −136°. Эффект перекрывания при $\alpha = 2,98$ вносит +6° в величину $[M]_D$, при $\alpha = 1,475$ +24,7°. Вычисления произведены для «нормального» положения $CH_3$-группы относительно плоскости кольца, $[M]_D = -130°$, и для положения, полученного путем поворота $CH_3$ около оси $C - CH_3$ на угол $\varphi = 180°$ из нормального положения $[M]_D = +44°$. Приведен график зависимости вклада связей C — H группы $C - H_3$ в оптич. активность от угла внутреннего вращения $CH_3$-группы $\varphi$ при $\alpha = 2,98$. Влияние внутреннего вращения оказывается очень сильным. В 2-метилциклопентаноне выбор $\alpha$ играет гораздо большую роль: $[M]_D$ при $\alpha = \infty$ −288°; при $\alpha = 2,98$ — 114°: и при $\alpha = 1,475$ +290°. Приведены результаты вычисления оптич. активности ряда метиловых производных циклопентанона при $\alpha = 2,98$: 2-метил −244°, 3-метил −130°, 4-метил +130°, 5-метил +244°, 2,4-диметил нормального типа −114°, 2,4-диметил ненормального типа −374°, 2,4,5-триметил +130°, 2,4,5,5-тетраметил −114°. 2,2,4,5,5-пентаметил +130°.

Э. Бютнер

**33621. Теоретическая оптическая вращательная способность фенантро-(3,4-*c*)-фенантрена. Фитс, Кирквуд** (The theoretical optical rotation of phenanthro[3,4-c]phenanthrene. Fitts Donald D., Kirkwood John G.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 18, 4940—4941 (англ.)

По ф-ле Кирквуда (J. Chem. Phys., 1937, **5**, 479) вычислена оптич. активность р-ра фенантро-(3,4-*c*)-фенантрена (**I**) в хлороформе (**II**). Показатель преломления р-ра $n$ считался равным $n$ чистого **II** (1,45). При расчете взаимодействия групп полагалось, что центры шести бензольных колец **I** располагаются на левой цилиндрич. спирали $x = a\cos\Theta$, $y = a\sin\Theta$; $z = -b\Theta$ через интервалы $\Theta$, равные 60°. Параметр $a$ считался равным 2,42 A, $b$ 3,80. A. Результат расчета $[\alpha]_D = -3010°$ хорошо согласуется с эксперим. значением −3640°. Это указывает на применимость теории поляризуемости Кирквуда к соединениям, обладающим асимметрией из-за стерич. взаимодействия групп. Совпадение вычисленного и измеренного знаков вращения указывает на то, что изолированная молекула действительно имеет левовинтовую конфигурацию.

Э. Бютнер

**33622. О магнитооптических свойствах аминов. Галле, Фойгт** (Sur les propriétés magnétooptiques des amines. Gallais Fernand, Voigt Daniel), C. r. Acad. sci., 1956, **243**, № 14, 942—944 (франц.)

С целью уточнения величины атомного вращения азота $[\rho]_N$ изучены магнитооптич. свойства 7 первых членов рядов первичных (**I**), вторичных (**II**) и третичных (**III**) нормальных аминов. Показатели преломления и вращения определялись при $\lambda$ 0,578 $\mu$. $[\rho]_N$ рассчитаны в предположении, что углерод и водород имеют те же модули, что и в углеродной цепи. $[\rho]_N$ равны $18,1 \cdot 10^{-2}{}'$ для **I**, $17,6 \cdot 10^{-2}{}'$ для **II** и $40,3 \cdot 10^{-2}{}'$ для **III**. Молекулярные вращения $[\rho]_M$ для **I** от $C_2H_5NH_2$ до $C_7H_{15}NH_2$ возрастают от $87,3 \cdot 10^{-2}{}'$ до $209,9 \cdot 10^{-2}{}'$; для **II** от $(CH_3)_2NH$ до $(C_7H_{15})_2NH$ от $85,3 \cdot 10^{-2}{}'$ до $385,5 \cdot 10^{-2}{}'$, а для **III** от $(CH_3)_3N$ до $(C_7H_{15})_3N$ от $132,7 \cdot 10^{-2}{}'$ до $583,3 \cdot 10^{-2}{}'$, причем каждая группа $CH_2$ увеличивает $[\rho]_M$ на $25 \cdot 10^{-2}{}'$. М. Луферова

**33623. Дипольные моменты трехзамещенных бензолов. Часть I. Рао** (Dipole moments of tri-substituted benzenes. Part I. Rao D. V. G. L. Narasimha), Indian J. Phys., 1956, **30**, № 11, 582—583 (англ.)

Измерены дипольные моменты производных толуола в бензоле при 30° (в $D$): 2,4-дихлор- 1,95; 2,6-дихлор-1,11; 3,4-дихлор- 2,95; 4-хлор-2-нитро- 3,63; 6-хлор-2-нитро- 2,95; 4-хлор-3-нитро- 4,82; 6-хлор-3-нитро- 3,11; 2-хлор-4-нитро- 4,05. Измеренные значения хорошо согласуются с вычисленными (РЖХим, 1956, 53694).

Е. Макушева

**33624. Соотношение между сродством к радикалу и молекулярной рефракцией. Такэмото** (分子屈折

とラジカル親和力との關係. 竹本喜一), 科學, Кагаку, 1954, **25**, № 1, 585—586 (япон.)

Отмечена линейная зависимость между сродством к метильному радикалу, определенным ранее (РЖХим, 1957, 22394), и молекулярной рефракцией, рассчитанной из *n* или по эмпирич. ф-ле для молекул с конденсированными ароматич. кольцами (РЖХим, 1954, 37360).

Chem Abstr., 1956, **50**, 8, 5351 i. Н. С.

33625. **Рефракция неорганических соединений. Шашков Ю. М., Колесникова Т. П.,** Ж. неорган. химии, 1956, **1**, № 10, 2232—2235

Из опытных значений *n* при λ 589 *мμ* (среднее арифметическое из главных показателей преломления) и *d* рассчитаны рефракции (*R*) 100 сложных неорганич. соединений и сопоставлены с аддитивными суммами *R*(адд.) для простых соединений, входящих (формально) в ф-лу сложного соединения (напр. $MgO \cdot CO_2$ в $MgCO_3$, $CaO \cdot SiO_2$ в волластоните). Расхождение между *R* и ***R***(адд.) невелико (не более 5—10%). Обычно *R*(адд.) > *R*. С. Барденштейн

33626. **Диэлектрические проницаемости некоторых ненасыщенных жирных кислот. Копейковский В. М.,** Тр. Краснодарск. ин-та пищ. пром-сти, 1956, вып. 13, 73—76

Измерены методом биений при частоте $10^6$ *гц* диэлектрич. проницаемости (ДП) олеиновой (I), линолевой (II) и линоленовой (III) к-т в широком интервале т-р. В интервале от 2 до 95° ДП меняются: **I** от 2,348 до 2,282, **II** от 2,781 до 2,637 и **III** от 2,860 до 2,680. Температурные коэфф. ДП ($1/\varepsilon$, $\Delta\varepsilon/\Delta t$) равны для **I** —0,00071, для **II** —0,00155 и для **III** —0,00191. Для указанных к-т, обладающих приблизительно одинаковым мол. весом, ДП возрастает с увеличением числа двойных связей. М. Луферова

33627. **Микроволновое поглощение и структура молекул в жидкостях. XIII. Критические длины волн некоторых алифатических эфиров и кетонов с длинными цепями. Ратман, Кертис, Мак-Гир, Смит** (Microwave absorption and molecular structure in liquids. XIII. The critical wavelengths of some aliphatic ethers and long-chain ketones. Rathmann G. B., Curtis A. J., McGeer P. L., Smyth C. P.), J. Chem. Phys., 1956, **25**, № 3, 413—416 (англ.)

Исследованы диэлектрич. проницаемости ε' и потери ε'' в этиловом и *н*-дециловом эфирах, *н*-гептаноне-2, *н*-пентадеканоне-8, *н*-гептадеканоне-9, бензофеноне, р-рах бензофенона в *н*-гептане и в смеси 50 : 50 бензола и гептана при длинах волн 1,25; 3,22 и 10,0 *см* в интервале т-р от 4 до 85°. Измерена также статич. диэлектрич. постоянная $\varepsilon_0$ при 520 *кгц*, показатель преломления, вязкость η и плотность. Вычислены значения параметра α, характеризующего распределение времен релаксации, и крит. длины волны $\lambda_m$. Найдено для этилового эфира при 20° $\alpha = 0$, $\lambda_m = 0{,}45$ *см*. Значение $\lambda_m$ согласуется с размерами молекул $(C_2H_5)_2O$ и величиной $\eta = 0{,}24$ *спуаз*. Для $(C_{10}H_{21})_2O$ $\lambda_m = 6$ *см*; увеличение сравнительно с $(C_2H_5)_2O$ несколько меньше, чем требуется ф-лой Дебая $\tau = 4\pi\eta a^3 / kT$. Для $C_5H_{11}COCH_3$ $\alpha = 0$, $\lambda_m = 2{,}2$ *см* (20°), 1,47 *см* (50°), для $(C_7H_{15})_2CO$ при 50° $\alpha = 0{,}11$, $\lambda_m = 6{,}2$ *см*, при этом η увеличивается в 3 раза. Для $(C_8H_{17})_2CO$ при 50° $\alpha = 0{,}09$, $\lambda_m = 6{,}6$ *см*, для $(C_6H_5)_2CO$ $\lambda_m = 14$ *см*, при этом вязкость возрастает в 2,2 раза. Большое значение $\lambda_m$ и η у $(C_6H_5)_2CO$ связано с наличием жестких циклов в молекуле, затрудняющих ее движение. Распределение времен релаксации в кетонах оказывается малым, малое ($\alpha = 0{,}06$—$0{,}07$) также и для р-ров бензофенона. Часть XII см. РЖХим, 1957, 3505. Т. Бирштейн

33628. **Расположение бора в гидриде с девятью атомами бора. Диккерсон, Уитли, Хауэлл, Липском, Шеффер** (Boron arrangement in a $B_9$ hydride. Dickerson Richard E., Wheatley Peter J., Howell Peter A., Lipscomb William N., Schaeffer Riley), J. Chem. Phys., 1956, **25**, № 3, 606—607 (англ.)

Продолжено рентгеноструктурное исследование нового бороводорода, которому авторы приписывают состав $B_9H_{15}$ (I). Найдено *a* 11,80; *b* 6,94; *c* 11,25 Å; β 109°9′; *n* 21; ф. гр. *p* $2_1/n$. Установлено расположение атомов B и H в **I**. Авторы полагают, что они образуют икосаэдр, составленный из соответственно связанных $B_4H_{10}$ и $B_5H_{11}$ (структура II) или полученный из $B_{10}H_{14}$, где вместо двух удаленных атомов B введен один (структура III). Все расстояния B... B в **I** лежат в пределах, найденных для других бороводородов. Для валентного описания **I** используется представление о 3-центровых связях. Так как каждый атом B имеет 4 орбиты, но только 3 электрона, то полное число трехцентровых связей равно числу атомов B. Образование таких связей в остове из атомов B более благоприятно, если число атомов H будет 15, а не 13. Состав $B_9H_{15}$, а не $B_9H_{13}$ также подтверждается величиной мол. объема **I**, большей, чем для $B_{10}H_{14}$.

Е. Шусторович

33629. **Строение гексаметилдисилана. Симидзу, Мурата** (ヘキサメチルジシランの分子構造. 清水一宏, 村田弘), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1956, **77**, № 2, 343—346 (япон.)

Исследованы спектры комб. расс. гексаметилдисилана (I). Полученные результаты, а также данные, полученные ранее по ИК-спектрам (РЖХим, 1956, 6136), сопоставлены с теоретич. расчетами для моделей со свободным вращением $D_{3h}$, и для моделей повернутых изомеров с симметрией $D_{3h}$ (*цис*) и $D_{3d}$ (*транс*). Согласие теории с опытом достигается для изомеров с симметрией $D_{3h}$ и для модели со свободным вращением, но не наблюдается удовлетворительного согласия для изомеров с симметрией $D_{3d}$. Исследование методом диффракции электронов молекулы **I** показало, что модель с симметрией $D_{3h}$ исключается. Поэтому **I** может рассматриваться как типичная молекула с малым барьером внутреннего вращения вокруг связи Si — Si, так же как и гексахлордисилан.

Chem. Abstrs, 1956, **50**, № 8, 5406. M. Kubo

33630. **Вычисление дипольных моментов тетразамещенных бензолов. I. Кришна** (Calculation of dipole moments of the tetra-substituted benzenes. Part I. Krishna K. V. Gopala), Indian J. Phys., 1956, **30**, № 4, 206—209 (англ.)

Дан общий метод вычисления дипольных моментов 1,2,3,4-тетразамещенных бензолов, в котором результирующий момент рассматривается в виде векторной суммы моментов заместителей с учетом их взаимной индукции и моментов, индуцированных в связях C—H и C—C. В отличие от метода Рао (РЖХим, 1956, 53694), примененного для вычисления моментов тризамещен-

ных бензолов, в методе автора производится непосредственный учет диэлектрич. постоянной мол. среды ε путем введения ее непосредственно в ур-ние поля Франка (Frank F. C., Proc. Roy. Soc., 1935, **A152**, 174). Предложенным методом вычислен дипольный момент 1,2,3,4-тетрахлорбензола. Полученное значение (1,97 *D*) согласуется экспериментально (1,90 *D*) лучше, чем значения, вычисленные другими существующими методами.
В. Алексанян

**33631. Локализация водорода в кристаллах с помощью спектрометрических методов. Обертоны в инфракрасных спектрах, спектры комбинационного рассеяния. Мага** (La localisation de l'hydrogène dans les cristaux au moyen des méthodes spectrométriques infra-rouge hyperfréquence, spectre Raman. Magat Michel), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1955, **52**, № 3, 272—278 (франц.)

Обзор исследований расстояний в водородных связях. По спектроскопич. данным построены кривые зависимости отношения $\Delta\nu/\nu$ (своб.) для различных групп A — H от расстояний AB. При заданном расстоянии эти отношения располагаются в следующем порядке: N — H... O = C, O — H...O = C (межмолекулярная связь), O — H... O(Y)(X) (межмолекулярная связь), O — H...O = C (внутримолекулярная связь), FH...F, O — H...OHX (внутримолекулярная связь). Сделан вывод, что водородная связь является асимметричной во всех случаях, кроме $(HFH)^-$ и, предположительно, диметилглиоксима никеля.
М. Ковнер

**33632. Исследование инфракрасного спектра поглощения растворов сероводорода в области 2500 $см^{-1}$ Образование молекулярных комплексов. Жозьен, Сомань** (Étude du spectre infrarouge de l'hydrogène sulfuré, en solution, dans la région de 2500 $cm^{-1}$. Formation de complexes moléculaires. Josien Marie-Louise, Saumagne Pierre), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 6, 937—941 (франц.)

Исследовалось смещение полосы антисимм. вал. кол. $\nu_3$ $H_2S$ в р-рах в $CCl_4$, нитрометане, хлороформе, хлорбензоле, $CS_2$, ацетонитриле, бензоле, анизоле, толуоле, *n*-ксилоле, псевдокумоле, ацетофеноне, мезитилене, анилине, ацетоне, диоксане, этиловом эфире, *н*-бутиловом эфире и пиридине. Смещение частоты $\nu_3$ составляло по сравнению с газом (2625 $см^{-1}$) от 28 $см^{-1}$ в $CCl_4$ до 143 $см^{-1}$ в пиридине и было сопоставлено со смещением при растворении, вычисленным по ф-лам Кирквуда и Бейлисса. Интерпретация облегчается при рассмотрении зависимости от $n^2$ (а не от ε), так как при этом все отклоняющиеся точки расположены по одну сторону от прямой. Наблюдаемые отклонения для ароматич. р-рителей, нитрилов, кетонов, нитро- и галогеносоединений и эфиров указывают на образование молекулярных комплексов. В смесях *н*-бутилового эфира с $CCl_4$ или пиридина с $CCl_4$ при объемной конц-ии $CCl_4$ 98% наблюдалось появление двух максимумов поглощения. Максимум с большей длиной волны характеризует свободные молекулы $H_2S$, а с меньшей длиной волны — комплексы молекул $H_2S$ с молекулами р-рителя. Аналогичная картина наблюдается в спектрах поглощения смесей $CCl_4$ с ароматич. р-рителями. В сильно разб. р-рах наблюдается расширение полосы поглощения, связанное с выявлением колебательно-вращательной структуры.
Е. Покровский

**33633. О поляризации спиртов в неполярных растворителях. Евсеев А. М.**, Ж. физ. химии, 1956, **30**, № 5, 1067—1074 (рез. англ.)

Рассмотрено мол. состояние спиртов в чистом состоянии и в неполярных р-рителях и на основе данной ранее трактовки взаимодействия полярных молекул (РЖХим, 1954, 30351) и дополнительных фактов, связанных с более сложным видом взаимодействия молекул спирта, выведена полуэмпирич. ф-ла для ориентационной поляризации спиртов в неполярных р-рителях: $P(эфф.) = P(ид.)\,\eta_0 \exp(-\varepsilon/kT)x + (2 - \eta_0)P(ид.) \cdot \exp(-\varepsilon/kT)x \exp(\delta)\, 1/x^2 \exp(-\delta/x)$, где ε — крит. энергия вращения, равная энергии взаимодействия полярной молекулы с окружающими ее полярными молекулами; $x$ — конц-ия в молекулярных долях; $\eta_0 = P_\infty/P$ (ид.), $P_\infty$ — ориентационная поляризация спирта, экстраполированная из опытных данных к бесконечному разбавлению; $P$(ид.) — ориентационная поляризация, вычисленная по ф-ле Дебая; δ — величина, характеризующая изменение объема при образовании ансамблей случайных неустойчивых комплексов из ν молекул с дипольным моментом μ, превышающим μ одиночной молекулы (в данном случае наиболее вероятно ν = 2). Величина ε определяется из опыта графически для μ каждого в-ва, $\eta_0$ — из опыта для каждой данной т-ры. δ Определяется графически при анализе полученного ур-ния, и в небольших интервалах т-р можно пренебречь изменением δ с изменением т-ры. По данным Смайса (Smyth C. P., Stoops W. N., J. Amer. Chem. Soc., 1929, **51**, 3312) рассчитаны $P$(эфф.) с одним и тем же δ для этилового, бутилового и октилового спиртов в гептане. Расчет показал, что δ изменяется с т-рой тем меньше, чем меньше размеры молекулы спирта.
В. Казакова

**33634. Изучение протонного магнитного резонанса хлороформа в растворе. Доказательство наличия водородных связей. Хаггинс, Пиментел, Шулери** (Proton magnetic resonance studies of chloroform in solution: evidence for hydrogen bonding. Huggins Charles M., Pimentel George C., Shoolery James N.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 7, 1244—1247 (англ.)

Изучена линия магнитного резонанса протонов хлороформа (I) в р-ре с ацетоном (II) и триэтиламином (III). Опыты позволяют выяснить природу взаимодействия молекул I с молекулами II (или III), так как частота протонного резонанса (ПР) очень чувствительна к изменению электронной плотности вблизи протона, что всегда имеет место при образовании связей. Опыты проведены в поле 7050 *э* при т-рах +28 и —23°. Из опытов определено смещение ν' частоты резонанса I относительно частоты ПР метильной группы II и III. Найдено, что ν' зависит от конц-ии р-ра. При изменении величины $C/(C+B)$, (где $C$ ($B$) — число молей I (II или III) в р-ре) в р-ре I + II от 0,037 до 0,980 ν' изменяется от 176,9 до 153,3 *гц*; в р-ре I + III ν' изменяется от 219,8 до 186,0 при увеличении $C/(C+B)$ от 0,066 до 0,978. Зависимость ν' от конц-ии р-ра подтверждает наличие сильного взаимодействия, сходного с водородной связью, между протоном молекулы I и молекулой II(III). По-видимому, образуются комплексы вида $CCl_3H + N(C_2H_5)_3 = CCl_3H \cdot N(C_2H_5)_3$. Показано, что константа равновесия этой р-ции $K = X(C+B-X)/(C-X) \cdot (B-X)$ ($X$ — число молей образовавшегося комплекса) и смещение ν' связаны соотношением $\nu_X' = (\nu')_{C=0} + [(\nu')_{C=0} - (\nu')_{B=0}]/K$. Путем сравнения графиков этой функции и наблюденных зависимостей ν' от $C/(C+B)$ определены значения $K$: в р-ре I + II K (28°) 1,8 ± 0,6; $K$ (—23°) 4,0 ± 2,0, в р-ре I + III 3,0 ± 1,0 и 12,0 ± 4,0 соответственно.
К. Валиев

**33635. Влияние растворителя на П — П-электронные спектры ароматических соединений. Фергусон** (Solvent effects in aromatic П — П electronic spectra. Ferguson J.), J. Chem. Phys., 1956, **24**, № 6, 1263 (англ.)

Взаимодействие молекул неполярных полициклич. углеводородов с р-рителем обусловлено дисперсионными силами. Для насыщ. р-рителей дисперсионная энер-

гия разделяется на два члена $E_{\tau\sigma}$ и $E_{\sigma\pi}$, из которых лишь второй заметно разнится в основном и возбужденном состояниях и обусловливает смещение в длинноволновую сторону в спектре. Для одного и того же р-рителя смещение полос поглощения при переходе от пара к р-ру для различных соединений должно быть приблизительно одинаковым, что и наблюдается в действительности. Автор показывает, что между величиной смещения и интенсивностью полосы поглощения нет прямой связи. В кристаллах, напротив, сила осциллятора полосы поглощения заметно влияет на величину смещения, что следует из сравнения данных по поглощению нафталина и антрацена в парах и кристаллах. В. Алексанян

---

**См. также:** Структура молекул: органич. 34236, 34238, 34239, 34437, 34461; по рентген. данным 33656, 33658, 33659, 33661, 33662, 33664, 33677—33681, 33683—33685, 33687. Теория твердого состояния 33694—33696, 33741. Спектры 33739, 33740, 34033, 34037, 34151, 34163, 34168, 34302, 34305, 34436, 34579, 34580. Дипольные моменты и диэлектрич. св-ва 33813, 33820, 33878. Магнитные св-ва 33737, 33776—33780, 33783, 34601. Реакционная способность 34246, 34298. Др. вопр. 33746, 33760, 34581

## КРИСТАЛЛЫ

Редакторы *Э. А. Гилинская, А. Б. Нейдинг, А. С. Хейнман*

33636. **Кристаллическая структура изо- и гетерополисоединений. Бабад-Захряпин А. А.,** Успехи химии, 1956, **25**, № 11, 1373—1401

Обзор. Библ. 42 назв. Э. Юхно

33637. **Физический подход к терпеноидным структурам. Робертсон** (A physical approach to terpenoid structures. Robertson J. Monteath), Lect., Monogr. and Repts. Roy. Inst. Chem., 1954, № 6, 21 pp. (англ.)

Обзор рентгеноструктурных работ. Библ. 33 назв. Э. Г.

33638. **Некоторые кристаллохимические особенности силицидов переходных металлов. Уманский Я. С., Самсонов Г. В.,** Ж. физ. химии, 1956, **30**, № 7, 1526—1528

Указана целесообразность классификации силицидов переходных металлов на две группы: силициды с металлич. и со сложными структурами. Показано, что как та, так и другая группа силицидов являются фазами замещения металлич. атомов атомами Si ($r_{Si} : r_M \approx 0{,}65—0{,}95$) для всех известных силицидов. При содержании до 25—30 ат% Si и $r_{Si} : r_M > 0{,}84—0{,}85$ замещение атомов приводит к образованию металлич. структур. При более высоких содержаниях Si и больших радиусах атомов металлов ($r_{Si} : r_M$ меньше 0,86) образуются фазы со сложными структурами, полученные при замещении и связанные с коренной перестройкой решетки металла и образованием структурных элементов из изолированных пар, цепочек, слоев или каркасов из атомов Si. С уменьшением отношения радиуса Si к радиусу атома переходного металла тенденция к образованию сложных структур увеличивается. Э. Спектор

33639. **О дальнейшем развитии кристаллохимической классификации минералов (В дискуссионном порядке). Поваренных А. С.,** Изв. АН СССР, сер. геол., 1956, № 12, 91—114

33640. **Система записи структур полевых шпатов. Мего** (Notation for felspar structures. Megaw Helen D.), Acta crystallogr., 1956, **9**, № 1, 56—60 (англ.)

Предлагается единая система записи положений атомов в структурах полевых шпатов. В этой системе обозначения подчеркивают сходные атомные положения в рассматриваемых структурных типах полевых шпатов и сообразуются с изменением симметрии при переходе от одной структуры к другой. Указывается, что предлагаемая система записи справедлива для 4 структурных типов: 1) монокл. *C*-решетка, $c \sim 7$A (санидин); 2) трикл. *C*-решетка, $c \sim 7$A (альбит); 3) трикл. *P*-решетка, $c \sim 14$A (*P* — анортит); 4) Трикл. *I*-решетка, $c \sim 14$A (*I* — анортит). За исходное принято положение базисных атомов в наиболее симметричной из рассматриваемых структур — санидине $K[AlSi_3O_8]$ (I); каждому положению базиса структуры I придается символ (0000): K (0000) 0,29 O 0,14; $Si_{(1)}$ (0000) 0,01 0,19 0,22; $Si_{(2)}$ (0000) 0,71 0,12 0,35 и т. д. Исходя из этих начальных положений с помощью операций симметрии *m* (отражение в зеркальной плоскости), *i* (перенос *C*-решетки) и *c* (инверсия) можно прийти к любой точке данной правильной системы. Так, все 8 $O_{(4)}$ общего положения структуры I записываются в виде: $O_{(4)}$ (0000), $O_{(4)}$ (000*c*), $O_{(4)}$ (00*i*0), $O_{(4)}$ (00*ic*), $O_{(4)}$ (*m*000), $O_{(4)}$ (*m*00*c*), $O_{(4)}$ (*m*0*i*0) и $O_{(4)}$ (*m*0*ic*). В целях универсальности символики предлагается относить координаты *z* атомов в любой из структур к ячейке с периодом *c* 14A, с чем связано введение 4-го индекса *Z*, стоящего в символе на 2-м месте, напр. $O_{(5)}$ (0*z*0*c*). Автором подробно рассматриваются частные случаи обозначения положений атомов во всех анализируемых структурах. Отмечается, что предлагаемый способ записи может принести пользу только в том случае, если всеми авторами за исходные будут приняты одни и те же положения. Ю. Пятенко

33641. **О разновидностях структуры алмаза. Яворский И. В.** С сб.: Кристаллография. Вып. 5. М., Металлургиздат, 1956, 179—184

Для выяснения вопроса о возможных разновидностях структуры алмаза автор предлагает привлечь теорию зон Бриллюэна. Доказав, что для алмаза следует учитывать также и запрещенные максимумы типа 222, 200 и др., автор выводит для него 3 зоны (а не 2, как обычно), причем форма 3-зоны выражается тремя возможными многогранниками с симметрией куба. Наиболее вероятный из них — ромбододекаэдр. Такое построение зон алмаза позволяет объяснить некоторые свойства алмаза (изолятор) и прийти к выводу о возможности трех типов структуры алмаза. Г. Попов

33642. **Международный союз кристаллографов.—** (International union of crystallography.—), Acta crystallogr., 1956, **9**, № 12, 1040 (англ.)

Сообщение о выпуске перечня аппаратуры и материалов, используемых в кристаллографии, и о предприятиях, их выпускающих. Р. Озеров

33643. **Новый метод прямого структурного анализа кристаллов. Китайгородский А. И.,** Докл. АН СССР, 1955, **102**, № 3, 519—520

По предложенному методу из имеющихся эксперим. абс. единичных структурных амплитуд отбираются $(m-1)$ наиболее сильные. Из них составляются структурные произведения типа $\hat{F}_{ij}\hat{F}_{jk}\hat{F}_{ki}$ и детерминант $D_m = \Sigma(-1)^k \hat{F}_{1\alpha}\hat{F}_{2\beta}\ldots F_{n\omega}$, где $\alpha, \beta \ldots \omega$ пробегают все возможные $m!$-перестановки из $1, 2 \ldots m$, $k$ — число инверсий в каждой перестановке. Подсчитывается значение $D_m^{(-)}$ для величины $a$ (вес наиболее слабой амплитуды, вошедшей в структурное произведение). Если $D_m^{(-)}$ окажется отрицательным, то это указывает, что все структурные произведения достоверно положительны. Г. Гольдер

33644. **Определение знаков структурных амплитуд. Китайгородский А. И.,** Кристаллография, 1956, **1**, № 1, 14—16

Приведены ф-лы и графики для практич. определения достоверного и вероятного знаков тройного структурного произведения $\hat{F}_H\hat{F}_K\hat{F}_{H-K}$ и дан рецепт пользования ими. Указаны критерии эффективности прямых методов определения знаков структурных амплитуд. Результаты получены на основе ранее опубликованных работ автора (РЖХим, 1955, 39540; 1956, 3206, 38750, 67659; см. пред. реф.) Т. Тархова

33645. **Замечания по прецессионной съемке высших слоевых линий. Б е р б а н к** (Some comments on upper level precession photography. B u r b a n k R o b i n s o n D.), Rev. Scient. Instrum., 1955, **26**, № 6, 612—613 (англ.); Исправления (Erratum), Rev. Scient. Instrum., 1955, **26**, № 9, 888 (англ.)

Вводится представление о геометрич. различии между так называемой «полезной» областью прецессионной камеры и ее предельной областью. Для целей рентгеноструктурного анализа полезная область камеры ограничивается узлами обратной решетки (ОР), лежащими внутри сферич. объема радиусом, равным 1 периоду ОР. При двух установках кристалла и любых положениях оси прецессии может быть достигнута предельная область, заключенная в объеме с радиусом 1,4 периода ОР. При наличии данных, соответствующих несферич. (или некруговому) распределению с центром в начале координат ОР, могут быть охвачены узлы в области 1,0—1,4 периода ОР от начала координат. Рассмотрена в качестве примера, полезная область прецессионной камеры для трехмерного Фурье-синтеза электронной плотности кристалла трехфтористого хлора. Г. Гольдер

33646. **Метод точного определения параметров решетки, ширины области отражения и коэффициента отражения рентгеновских лучей от монокристаллов. Б а ч к о в с к и й** (Metoda pro přesné stanovení mřížkové konstanty, šířky reflexního oboru a koeficientu reflexe pro paprsky X u monokrystalů. B a č k o v s k ý J i n d ř i c h), Českosl. časop. fys., 1956, **6**, № 4, 437—443 (чеш.); Чехосл. физ. ж., 1956, **6**, № 4, 390—399 (нем.; рез. русск.)

В предлагаемом методе пучок рентгеновских лучей монохроматизируется путем 2-кратного отражения от кристаллов (К) и затем отражается от поверхности исследуемого К, укрепленного на столике гониометра. Интенсивность отражения в различных направлениях определяют с помощью Г.— М.-счетчика. Длину волны определяют, используя вместо исследуемого К монокристаллы с точно определенными параметрами решетки (напр., исландский шпат). Полученные данные позволяют определить точное значение параметров решетки. Из ширины кривой интенсивности отраженных от исследуемого К лучей в направлении, параллельном плоскости второго кристалла монохроматора, легко оценить наличие нарушений решетки. Измерение абс. интенсивности рентгеновских лучей позволяет определить их коэфф. отражения от К. Метод имеет ряд преимуществ по сравнению с аналогичными ионизационными методами измерения параметров решетки (РЖХим, 1956, 74173) и позволяет улучшить точность их измерения в $\sim$ 10 раз ($\pm$0,00002А). Для увеличения точности измерений необходимо возможно лучшее термостатирование. Указывается на недостаток исландского шпата как стандарта и на целесообразность использования для этих целей алмаза. В. Свиридов

33647. **Точное измерение периодов решетки при рентгеноструктурных исследованиях. Проведение эксперимента, исправление ошибок, экстраполяция, пример. В е й е р е р** (Genaue Gitterkonstanten-Vermessung bei Röntgen-Feinstruktur-Untersuchungen. Versuchsführung, Fehlerkorrekturen, Extrapolation, Vermessungen. V. 9114—19. W e y e r e r H e r m a n n), Arch. techn. Messen, 1956, № 249, 225—228 (нем.)

Обзор. Библ. 22 назв. Л. Ковба

33648. **Влияние края поглощения вещества фильтра на измерения интегральной интенсивности рентгеновских линий. Б р е й б р у к** (The effect of the filter absorption edge in *X*-ray integrated intensity measurements. B r a y b r o o k R. F.), J. Scient. Instrum., 1955, **32**, № 9, 365—366 (англ.)

Указываются возможные ошибки в измерении интегр. интенсивности линий при применении фильтров для поглощения $K_\beta$-излучения и ионизационной регистрации. Край поглощения в-ва фильтра может близко подходить к линии, интенсивность которой измеряется. Измерение фона по двум точкам, расположенным со стороны меньших и бо́льших углов по отношению к линии, может дать заниженные значения. Для слабых линий ошибка будет возрастать. В. С.

33649. **Сравнение абсолютных интенсивностей самых сильных рефлексов рентгенограмм от различных кристаллов. Р е н н и н г е р** (Absolutvergleich der stärksten Röntgenstrahl-Reflexe verschiedener Kristalle. R e n n i n g e r M.), Z. Kristallogr., 1956, **107**, № 5-6, 464—470 (нем.)

Путем ряда упрощений в ф-лах для определения интенсивности рефлексов на рентгенограммах выводится выражение для отражающей способности $\overline{R} = K(d\rho^2S^2)/\mu$, где $K$ — постоянная, $d$ — межплоскостное расстояние, $\rho$ — средняя электронная плотность в кристалле, $S$ — упрощенный структурный фактор, в котором атомный фактор заменен порядковым номером, $\mu$ — коэфф. поглощения. Условие малости $\mu$ для наличия сильных отражений противоречит требованию большей электронной плотности. Поэтому положение, что тяжелые кристаллы вообще должны отражать сильнее, не оправдывается, и дать прогноз для кристалла в отношении его отражающей силы без точного вычисления нельзя. Из приводимых данных по абс. и относительным интенсивностям для ряда кристаллов видно, что сильнейшие интерференции в ряде случаев значительно интенсивнее интерференции (200) от NaCl, которая принимается как прототип сильного рентгеновского рефлекса. Автор приходит к выводу, что в качестве плоского монохроматора может служить кристалл LiF и, что еще лучше, пентаэритрит, у которого отражающая способность может от обработки повыситься (кроме того, он не разрушается под действием рентгеновских лучей). Для фокусирующего монохроматора подходит кварц. Л. Татаринова

33650. **Рентгенографическое определение величины кристаллитов по дебаеграммам. С о к о л, Ч и ж е к** (Stanovení velikosti krystalků ze šířky difrakční čáry na debyeogramu. S o k o l L., Č i ž e k V.), Chem. průmysl, 1956, **6**, № 5, 215—216 (чеш.)

Обзор. Библ. 3 назв. Г. Гольдер

33651. **Нагревание порошкового препарата в результате его облучения рентгеновскими лучами при рентгеноанализе. В е й е р е р** (Die Erwärmung des Pulverpräparates als Folge der Röntgenbestrahlung in der Kristallanalyse. W e y e r e r H e r m a n n), Naturwissenschaften, 1956, **43**, № 18, 419 (нем.)

Данная работа посвящена изучению вопроса: не слишком ли сильно отличается т-ра облучаемого препарата при прецезионной рентгеносъемке от т-ры термостата, в который помещена рентгеновская камера. Проведен ряд вычислений для метода Дебая — Шерера, на основании которых сделан вывод, что в стационарном состоянии т-ра препарата повышается при рентгеновском облучении не более, чем на 0,01°, что не выходит за пределы точности термостата ($\pm$ 0,02°). Г. Попов

**33652. О кристаллах амальгамы золота. Франкел** (Notes on gold amalgam crystals. Frankel J. J.), J. Chem. Metallurg. and Mining Soc. S. Africa, 1956, 56, № 12a, 451—456 (англ.)

Кристаллы, полученные из амальгамы Au путем растворения излишков содержащейся в ней Hg, при различной т-ре (20—95°) имеют различный вид. При 20° кристаллы монокл., при 32—40,5° куб., при 43—95° тригональнотрапецоэдрич., игольчатые. Приводятся результаты кристаллографич. исследований этих кристаллов (микроскопия, гониометрия). Определен хим. состав: тригон. $Au_8Hg$, куб. $Au_6Hg$. Рентгенографич. исследование этих кристаллов (метод порошка) показало, что все они имеют структуру центрированного куба, причем параметры решетки совпадают с параметрами для Au. Автор объясняет это несоответствие внешней формы и внутреннего строения кристаллов перекристаллизацией при охлаждении до комнатной т-ры с образованием агрегатов мельчайших куб. кристаллов при сохранении внешней формы. Г. Попов

**33653. Микроскопическое и рентгенографическое исследование сплавов кобальта с сурьмой. Журавлев Н. Н.**, Кристаллография, 1956, 1, № 5, 506—508

Сплавлением Co со Sb в кварцевых ампулах в атмосфере Ar получены в системе Co — Sb 3 соединения: $CoSb_3$ (I), $CoSb_2$ (II) и CoSb (III). Отожженные сплавы, отвечающие по составу этим соединениям, однородны. Быстро охлажд. сплавы состава I, а также II имеют неоднородные структуры. Плотности соединений, определенные методом гидростатич. взвешивания в $CCl_4$, равны 7,2; 7,7 и 8,6 для I, II и III соответственно; средняя микротвердость, измеренная на приборе ПМТ-3, соответственно равна 455, 565 и 580 *кг/мм²*. Исследована рентгенограмма порошка I (см. след. реф.). Э. Юхно

**33654. Рентгенографическое определение структуры $CoSb_3$, $RhSb_3$ и $IrSb_3$. Журавлев Н. Н., Жданов Г. С.**, Кристаллография, 1956, 1, № 5, 509—513

Рентгенографически (метод порошка λ Cu-$K_\alpha$) исследовались соединения $CoSb_3$ (I), $RhSb_3$ (II) и $IrSb_3$ (III), полученные сплавлением стехиометрич. кол-в соответствующих металлов и отожженные при т-ре 700—800°. В-ва эти кристаллизуются в куб. сингонии. I *a* 9,016 kX, ρ (изм.) 7,2, ρ (выч.) 7,69; II 9,211 kX, 7,5; 7,96; III 9,230 кX, 8,9; 9,41. Соединения изоструктурны $CoAS_3$. Сопоставлены вычисленные и измеренные интенсивности линий. Э. Юхно

**33655. Структура интерметаллических соединений в системе Th—Mg. Питерсон, Диляк, Волд** (The structure of thorium — magnesium intermetallic compounds. Peterson D. T., Diljak P. F., Vold C. L.), Acta crystallogr., 1956, 9, № 12, 1036—1037 (англ.)

Рентгенографически (метод Вейссенберга) определена структура высокотемпературной (I) и низкотемпературной (II) модификаций приблизительного состава $ThMg_2$, полученных нагреванием Mg в герметически закрытом тигле из металлич. Th. I (83% Th) образуется при 800° в форме пирамидальных дендритов, *a* 8,570 A, ф. гр. *F d 3m*, структура типа $Cu_2Mg$, *C* 15. II (78% Th) образуется при 700° в форме табличек, *a* 6,086, *c* 19,64 A, ф. гр. *C 6/mm C*, структура типа $Ni_2Mg$. Межатомные расстояния (в A; в скобках для II): Th — Th 3,711 (3, 69), Th — Mg 3,553 (3,53), Mg — Mg 3,029 (3,04). Легкого перехода I в II не наблюдается; образцы содержали обе формы после нагревания в течение 48 час. при 700°. В. Глазков

**33656. Кристаллическая структура некоторых гидридов редкоземельных элементов. Холли, Малфорд, Эллингер, Кёлер, Сахариасен** (The crystal structure of some rare earth hydrides. Holley C. E., Jr, Mulford R. N. R., Ellinger F. H., Koehler W. C., Zachariasen W. H.), J. Phys. Chem., 1955, 59, № 12, 1226—1228 (англ.)

Исследование является продолжением изучения систем M — H, где M — редкоземельный элемент (РЖХим, 1957, 14648). Использованы рентгенографич. (порошкограммы) и нейтронографич. методы. Гидриды La, Ce, Pr, Nd и Sm образуют изоморфный ряд гидридов в интервале составов $MH_2$ — $MH_3$ со структурой $CaF_2$. При составах $MH_{<2}$ образцы состоят из M и $MH_2$. При составах $MH_{>2}$ «лишние» атомы H размещаются статистически в октаэдрич. пустотах. С увеличением содержания H в образце параметр куб. решетки уменьшается. Нейтронографич. изучение проводилось ранее описанным методом (Wollan E. O., Shull C. G., Phys. Rev., 1948, 73, 830). Для гидрида Ce использовалась λ = 1,03 A, для дейтерида Ce λ = 1,163 A. В предположении осуществления в $CeH_2$ структуры типа $CaF_2$ получено удовлетворительное совпадение найденных и вычисленных интенсивностей для линий 111, 200, 220. Для $CeD_{2,48}$ (*a* = 5,530) предлагаются координаты атомов: 4 Ce в (000, $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$, $\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$, $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$), 8 D в ± ($\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}$, $\frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4}$, $\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4}$); 1,9 D в ($\frac{1}{2}00$, $0\frac{1}{2}0$, $00\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$). Межатомные расстояния (в A) M — 8H: $LaH_2$ 2,454, $CeH_2$ 2,416, $PrH_2$ 2,389, $NdH_2$ 2,368, $SmH_2$ 2,328. Из этих данных определен радиус атома H при тетраэдрич. координации (изменяется от 0,63 до 0,58 A в ряду La — Sm). Л. Ковба

**33657. О некоторых соединениях самария со структурой типа NaCl. Янделли** (Über einige Verbindungen des Samariums vom NaCl-Typ. Iandelli A.), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1956, 288, № 1-2, 81—86 (нем.)

Получены и рентгенографически исследованы следующие соединения (в скобках параметры куб. решетки в A): SmN (5,039), SmP (5,760), SmAs (5,961), SmSb (6,271), SmBi (6,362), SmS (5,970), SmSe (6,200), SmTe (6,594) и NdBi (6,424), обладающие структурой типа NaCl. На основании этих данных для соединений Sm и известных ранее (Zachariasen W. H., Acta crystallogr., 1949, 2, 291; Klemm W., Senff H., Z. anorgan und allgem. Chem., 1939, 241, 259) для соответствующих соединений других редких земель со структурой NaCl вычислены расстояния M — X. Приняв для M радиусы 3-валентных ионов (РЖХим, 1955, 36723), автор определил радиусы X, хорошо совпадающие друг с другом для разных M. Это подтверждает, что в исследованных соединениях атомы редких земель (La, Ce, Pr, Nd, Sm) находятся в состоянии 3-валентных ионов. Исключения составляют CeN, где имеется ион $Ce^{4+}$, и SmS, SmSe, SmTe, EuS, EuTe, EuSe, где Sm и Eu 2-валентны. Указано, что в решетке CeN один электрон является свободным, как в металле. Е. Шугам

**33658. Исправление кристаллической структуры $MoO_3 \cdot 2H_2O$. Линдквист** (A correction of the crystal structure of $MoO_3 \cdot 2H_2O$. Lindqvist Ingvar), Acta chem. scand., 1956, 10, № 8, 1362 (англ.)

При уточнении ранее определенной кристаллич. структуры $MoO_3 \cdot 2H_2O$ (Acta chem. scand., 1950, 4, 650) с помощью увеличенных экспозиций при рентгеносъемке обнаружена сверхструктура: $a = 4a'$, $b = 2b'$, $c = 2c'$, где *a*, *b*, *c* — вновь полученные параметры решетки (*a* 15,08, *b* 13,82, *c* 14,68A, β 90° 40′), *a′*, *b′*, *c′* — ранее приведенные. Основа структуры в свете новых данных не меняется, однако несколько изменились положения атомов O и некоторые межатомные расстояния. Статья является предварительным сообщением. В. Глазков

**33659. Рентгенографическое и нейтронографическое исследования кристаллической структуры окиси ртути. Ауривиллиус** (The crystal structure of mercury (II) oxide studied by X-Ray and neutron diffrac-

tion methods. Aurivillius Karin), Acta chem. scand., 1956, **10**, № 5, 852—866 (англ.)

Рентгенографически исследованы поли- и монокристаллы HgO. Параметры решетки: *a* 6,612, *b* 5,520, *c* 3,521A, ρ(эксп.) 11,3, ρ(рент.) 11,2 $Z = 4$, ф. гр. *Pnma*. Из проекций Паттерсона найдено положение атомов Hg. Из нейтронографич. данных по проекциям плотности рассеяния определены положения атомов O. Атомы Hg занимают положения 4(*c*) при $x = 0{,}115$, $z = 0{,}248$; атомы O — положения 4 (*c*) при $x = 0{,}36_5$, $z = 0{,}58_5$. Структура построена из бесконечных, плоских зигзагообразных цепей — O — Hg — O — лежащих параллельно оси *a* и расположенных в плоскости *ac*. Определены расстояния внутри цепи (в A): Hg — O 2,03; Hg — Hg 3,30 и углы: Hg — O — Hg 109°; O — Hg — O 179°. Расстояния между цепями: Hg — O 2,82; Hg — Hg 3,59; O — O 3,39A. Длина связи Hg — O и величина валентного угла O — Hg — O указывают на ковалентный характер этой связи. Между цепями эти связи Hg — O значительно слабее, чем внутри цепей. Цепи, вероятно, удерживаются посредством контактов Hg — O. Г. Гольдер

**33660. Применение рентгеноструктурного анализа к исследованиям оксидного катода. Остапченко Е. П.,** Изв. АН СССР, сер. физ., 1956, **20**, № 7, 755—760

Рентгенографически (метод порошка, λ Cu и λ Co) исследованы карбонаты и окислы щел.-зем. металлов, используемые в качестве покрытия оксидных катодов, и прослойки, возникающие между керном и покрытием катода. Установлена область конц-ий, в которой следует подбирать составы оксидных покрытий. Обоснован отказ от кернов из Ni с присадкой Si за счет внедрения Ni с присадкой Mg. Высказаны некоторые предположения о связи электронной эмиссии с кристаллич. структурой катода. П. Зоркий

**33661. Кристаллическая структура интерметаллического соединения $Mg_6Si_7Cu_{16}$. Бергман, Уо** (The crystal structure of the intermetallic compound $Mg_6Si_7Cu_{16}$. Bergman Gunnar, Waugh John L. T.), Acta crystallogr., 1956, **9**, № 3, 214—217 (англ.)

Приведены результаты рентгенографич. исследования кристаллич. структуры $Mg_6Si_7Cu_{16}$ (I). Монокристаллы I получены сплавлением чистых Mg, Si и Cu в эвакуированных кварцевых трубках. При исследовании использованы методы вращения и Вейссенберга. Параметр решетки *a* 11,65A, $Z = 4$, ф. гр. *Fm 3m*. Координаты атомов определены методом проб и уточнены по проекциям электронной плотности; на последних этапах уточнения структуры использован метод наименьших квадратов; величина коэфф. достоверности *R* 0,112. Координаты атомов в структуре: $4Si_{(1)}$ в (*b*) $^1/_2{}^1/_2{}^1/_2$; $24Si_{(1)}$ в (*d*) $0\,^1/_4{}^1/_4$; 24Mg в (*e*) *x* 00, $x = 0{,}1824$; 32 $Cu_{(1)}$ в (*f*) *xxx*, $x = 0{,}1684$; $32Cu_{(2)}$ в (*f*) *xxx*, $x = 0{,}3770$. Окружение атомов в 1-й координационной сфере: Mg-(4Si + 4Mg + 8Cu); $Si_{(1)}$-(8Cu по кубу); $Si_{(2)}$-(4Mg + 8Cu), слегка искаженный икосаэдр; $Cu_{(1)}$-(6Cu + 3Mg + 3Si), искаженный икосаэдр; $Cu_{(2)}$ - (3Mg + 4Si + 6Cu). Межатомные расстояния в структуре: Mg — Mg 2,99, Cu — Cu 2,54—2,87, Mg — Si 3,01, Mg — Cu 2,77—3,04, Si — Cu 2,38—2,54A. Авторы сопоставляют свои результаты с данными независимого исследования структуры I (РЖХим, 1953, 4305) и отмечают, что координаты атомов в обоих случаях очень близки, за исключением координат атомов Mg. Ю. Пятенко

**33662. Структура соединений $FeCuAl_7$ и T (CoCuAl). Баун, Браун** (The structure of $FeCu_2Al_7$ and *T*(CoCuAl). Bown M. G., Brown P. J.), Acta crystallogr., 1956, **9**, № 11, 911—914 (англ.)

Уточнена определенная ранее (Phragmen G., J. Inst. Met., 1950, **77**, 489) структура $FeCu_2Al_7$ (I) с положениями атомов (ф. гр. *P4/mnc*): $Al_{(1)}$ в (*b*) $00z_1$, Fe в 4(*e*) · $00z_2$, Cu в $8(h)x_3y_30$, $Al_{(2)}$ в $8(g)x_4$, $^1/_2 + x_4$, $^1/_4$, $Al_{(3)}$ в · $16(i)x_5y_5z_5$. Получены следующие параметры решетки и координаты атомов *a* 6,336, *c* 14,870 A; $z_1$ 0,134, $z_2$ 0,2992, $x_3$ 0,278, $y_3$ 0,088, $x_4$ 0,165, $x_5$ 0,198, $y_5$ 0,420, $z_5$ 0,100. Тройное соединение в системе Co—Cu—Al *T*(CoCuAl) (II), находящееся в равновесии с твердым р-ром на основе Al, оказалось изоструктурным соединению $FeCu_2Al_7$. Состав II отвечает ф-ле $Co_{0,8}\,Cu_{1,9}\,Al_7$ (по анализу). Найдены следующие параметры решетки и структуры: *a* 6,3047; *c* 14,756 A; $z_1$ 0,132, $z_2$ 0,2970, $x_3$ 0,272, $y_3$ 0,088, $x_4$ 0,153, $x_5$ 0,202, $y_5$ 0,420, $z_5$ 0,100. Распределение атомов в структуре II описывается ф-лой $(Co_{0,8}Cu_{0,1})Cu_{1,8}Al_7$ (частично незанятые положения атомов Co и Cu). Приведены межатомные расстояния в структурах I и II. Средние расстояния между ближайшими атомами (в скобках для II): Fe(Co)—Al 2,477 (2,474), Cu—Al 2,594 (2,580), Al—Al 2,865 (2,851). Атом Cu окружают 8 атомов Al, находящихся в вершинах куба. Координационный многогранник вокруг Fe или Co — скрученный куб с одним дополнительным атомом против квадратного основания (аналогично структуре $Co_2Al_9$). Сфера, вписанная в зону Бриллюэна для структуры I, содержит 55,3, полная зона — 71,4 электрона на ячейку; для II получены подобные значения. Рассчитанная (с учетом отрицательных валентностей) электронная конц-ия для I равна 91 ± 3, для II (миним.) 85,1 электронов на ячейку; это показывает, что зона Бриллюэна для рассматриваемых соединений перекрыта, и соединения нельзя относить к электронным. П. Крипякевич

**33663. Высокотемпературные переходы в структуре ниобата натрия. Франком** (High-temperature structure transitions in sodium niobate. Francombe M. H.), Acta crystallogr., 1956, **9**, № 3, 256—259 (англ.)

Приводятся результаты рентгенографич. исследования структурных изменений синтетич. $NaNbO_3$ (I) в интервале 20—640°. Исследование проведено методом порошка в высокотемпературной камере диам. 19 *см*. Анализ геометрии диффракционных картин и интенсивностей сверхструктурных линий показал, что при нагревании структура претерпевает следующие изменения. 1) 20° : монокл., $a = c = 2 \times 3{,}914$, *b* $4 \times 3{,}881$, β 90°39′; 2) 390° : псевдо-тетрагон., *a* $2 \times 3{,}920$, *c* $4 \times 3{,}926$, *c/a* 2,0032; 3) 420° : псевдо-тетрагон., *a* $2 \times 3{,}924$, *c* $4 \times 3{,}924$, *c/a* ∼2,0000; 4) 560° : тетрагон., *a* $2 \times 3{,}933$, *c* $4 \times 3{,}940$, *c/a* 2,0038; 5) 640° : куб., *a* 3,942 A. Параметры решеток всех некуб. модификаций I в первом приближении оказались кратными параметру *a* куб. фазы. Переходы 1) → 2) и 4) → 5) — резкие и совершаются при т-рах ∼ 350° и ∼ 640° соответственно, изменения 2) → 3) и 3) → 4) — постепенные. Параллельно повышению т-ры ослабевает интенсивность сверхструктурных линий и происходит переход от искаженного к неискаженному структурному типу перовскита. Полученные результаты подтверждают данные оптич. исследования высокотемпературных превращений I (РЖХим, 1956, 46173) о том, что истинно куб. симметрия достигается структурой лишь при т-ре ∼ 640°. Ю. Пятенко

**33664. Кристаллические структуры бифторидов щелочных металлов. Кру, Фува, Мак-Эвер** (The crystal structures of alkali metal bifluorides. Kruh R., Fuwa Keiichiro, McEver T. E.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 17, 4256—4257 (англ.)

Проведено рентгеноструктурное (метод порошка, λCu) исследование α-$RbHF_2$, α-$CsHF_2$, β-$KHF_2$, β-$RbHF_2$ и β-$CsHF_2$. Соединения получены добавлением избытка HF к соответствующим карбонатам

щел. металлов. Точки превращения и плавления определены на поляризационном микроскопе с нагревательным столиком Кофлера. Установлено, что все бифториды имеют 2 модификации: низкотемпературную тетрагон. ($\alpha$) и высокотемпературную куб. ($\beta$). Параметры решетки: $\alpha$-$RbHF_2$ *a* 5,90, *c* 7,26 А, $\rho$ (рент.) 3,27; $\beta$-$RbHF_2$ *a* 6,71 А, $Z = 4$, $\varrho$ (рент.) 2,73; $\alpha$-$CsHF_2$ *a* 6,14, *c* 7,84 А, (рент.) 3,86; $\beta$-$CsHF_2$ *a* 4,21 А, (рент.) 3,81; $\rho$-$KHF_2$ *a* 6,36 А. $Z = 4$, $\rho$ (рент.) 2,02. Структуры исследованы методом проб. $\alpha$-$RbHF_2$ и $\alpha$-$CsHF_2$ изоструктурны A-$KHF_2$ (Helmholz L., Roges M. T., J. Amer. Chem. Soc., 1939, **61**, 2590). Структуры $\beta$-$KHF_2$ и $\beta$-$RbHF_2$ относятся к структурному типу флюорита, но атомы расположены вдоль пространственной диагонали куба по закону FHFKFHFK. В октаэдрич. пустотах между атомами металла располагаются линейные симметричные ионы $HF_2^-$, каждый из которых статистически ориентирован вдоль одной из четырех пространственных диагоналей куба. Структура $\beta$-$CsHF_2$ несколько похожа на структуру CsCl. Атом Cs занимает центр ячейки, ион $HF_2^-$ расположен параллельно направлению [100] с атомами H в вершинах куба. Установлено отсутствие свободного вращения иона $HF_2^-$ в бифторидах щел. металлов. Обсуждается связь между структурой $\beta$-$KHF_2$ и увеличением энтропии и объема $KHF_2$ при переходе в $\beta$-модификацию. Л. Школьникова

**33665. О фиброферрите и продуктах его дегидратации. Туссен** (Sur la fibroferrite et ses produits de déshydratation. Toussaint J.), Ann. Soc. géol. Belgique. Bull., 1955—1956, **79**, № 1—4, 45—53 (франц.)

Рентгенографически (метод вращения) изучены фиброферрит $Fe_2O_3 \cdot 2SO_3 \cdot nH_2O$ (**I**) и продукты его дегидратации (Scharizer, Z. Krystallogr., 1927, **65**, 335). При нагревании до 500° **I** претерпевает 3 фазовых превращения. Исходные кристаллы устойчивы до 50°, $n = 7—10$, параметры решетки: монокл., *a* 7,45, *b* 12,10, *c* 7,65 А, $\beta$ 110°7′, что противоречит ранее опубликованным данным (Dana. The system of mineralogy. 7 éd., Vol. II, p. 614), $Z = 2$. Изучены также фазы, устойчивые в интервалах 50—80° (**II**), 80—300° (**III**), 300—500° (**IV**). **II** образует плохие кристаллы, для которых предполагается $n = 5—6$. **III** гексагон., *a* 18,8, *c* 7,37 А; отделение 2 молекул $H_2O$ при 170° не меняет структуры, $n = 1—4$. **IV** ромбич., *a* 3,70, *b* 6,43, *c* 7,15 А, $n = {}^1/_3—1$. При нагревании $> 500°$ появляются еще по меньшей мере 2 фазы, что, по мнению автора, может быть связано с отделением $SO_2$ или $SO_3$. Отмечается, что ось волокон для всех изученных фаз совпадает с направлением параметра *c*, который сохраняет почти постоянное значение. П. Зоркий

**33666. Об элементарных ячейках планшеита и шаттукита. Туссен** (Sur les mailles de la planchéite et de la shattuckite. Toussaint J.), Ann. Soc. géol. Belgique. Bull., 1955—1956, **79**, № 1—4, 111—118 (франц.)

Рентгенографически (метод порошка) исследованы планшеит (**I**) и шаттукит (**II**) — природные гидратированные силикаты Cu, близкие по хим. свойствам. Параметры решетки: (в скобках для **II**) *a* 10,11 (9,91), *b* 19,08 (9,91), *c* 5,21 (5,21) А. Структура **II** более компактна, в связи с чем он имеет более высокие показатели преломления. Из плотностей минералов и размеров элементарных ячеек выведены хим. ф-лы: $14CuSiO_3 \cdot 4H_2O$ для **I** и $8CuSiO_3 \cdot 4H_2O$ для **II**. Л. Афанасьева

**33667. Подтверждение кристаллической структуры пентландита. Пирсон, Бургер** (Confirmation of the crystal structure of pentlandite. Pearson A. David, Buerger M. J.), Amer. Mineralogist, 1956, **41**, № 9—10, 804—805 (англ.)

С целью проверки кристаллич. структуры пентландита, предложенной ранее в результате изучения его порошкограмм (Lindqvist, Märta и др., Svensk. Kemisk. Tidskrift, 1936, **48**, 156—160), проведено рентгеноструктурное изучение монокристаллов этого минерала из рудника Крайгтон, Садбури, Онтарио. Сняты прецессионные снимки 0, 1, 2, 3 и 4 слоевых линий вдоль [100]. Подтверждены ранее определенные параметр решетки (*a* 10,03 А), ф. гр. и координаты атомов (сравнением *F*(опыт) и *F*(выч.)). Г. Сидоренко

**33668. О неизоморфности структур в железных сплавах, содержащих молибден и вольфрам. Жирнов Д. Ф., Лашко Н. Ф., Сорокина К. П.,** Ж. неорган. химии, 1956, **1**, № 11, 2588—2589

Рентгенографически (метод порошка, $\lambda$Cu-$K_\alpha$) изучены две известные ранее (Залетаева Р. П. и др., Докл. АН СССР, 1951, **81**, № 3) интерметаллич. фазы, выделенные из сплавов на Fe-основе, легированных одинаковыми кол-вами Cr, Ni и Mn и содержавших примерно эквивалентную конц-ию W или Mo. Осадок сплава с Mo (**I**) состоял из $\chi$-фазы (куб., *a* 8,90 кX, ф. гр. $I\bar{4}3m$, структурный тип $\alpha$-Mn), осадок сплава с W (**II**) — из фазы $M^1_2M^2$ (гексагон., *a* 4,73, *c* 7,71, кX ф. гр. $C6/mmc$, структурный тип $Fe_2W$). Для **I** получена ф-ла $(Fe, Ni, Mn)_{38}Cr_{12}Mo_8$, близкая к предположенной ранее для $\chi$-фазы (РЖХим, 1955, 32367); для **II** предполагается: 1) $M^1$ = Fe, Ni; Mn и $M^2$ = Cr, W, при этом структура оказывается сильно дефектной, или 2) ф-ла типа $(Fe, Ni, Mn. Cr)_2(W, Cr)$. **I** и **II** являются фазами широкого переменного состава.

П. Зоркий

**33669. Рентгенографическое исследование систем $ZnFe_2O_4 — CoFe_2O_4$ и $ZnFe_2O_4 — CdFe_2O_4$. Чалый В. П., Роженко С. П.,** Докл. АН СССР, 1956, 108, № 5, 875—877

Рентгенографически (метод порошка, $\lambda$Fe) изучены системы $ZnFe_2O_4$ (**I**) — $CoFe_2O_4$ (**II**) и $ZnFe_2O_4$ — $CdFe_2O_4$ (**III**). Ферриты получены прокаливанием при 400° гидроокисей соответствующих металлов, совместно осажденных из р-ров сернокислых солей. Смешанные в соответствующих отношениях **I**, **II** и **III** прокаливались при 900°. Доказано существование непрерывного ряда твердых р-ров. Для системы **I—II** обнаружено положительное отклонение от закона Вегарда, что, по мнению авторов, может объясняться увеличением к. ч. ионов $Zn^{2+}$ вследствие их перехода из тетраэдрич. пустот в октаэдрические; для системы **I—III** — отрицательное; последний вывод отличается от сделанного ранее (Vegard L., Borlaug A. Avhandl. Norske Videnskaps-Akad. Oslo, 1943, **1**, Mat-Naturv. Klasse, № 5, 3). Найденные для чистых ферритов значения *a* хорошо согласуются с литературными данными (цитировано выше) и со значениями, вычисленными по ф-ле Михеева (РЖХим, 1955, 48365), который, по мнению авторов, дает для **I** заниженную величину *a*. П. Зоркий

**33670. О решетке дестинезита. Туссен, Мелон** (Sur la maille de la destinézite. Toussaint J., Melon J.), Ann. Soc. géol. Belgique. Bull., 1955—1956, **79**, № 1—4, 41—44 (франц.)

Ранее (Cesàro G., Ann. Soc. géol. Belgique. Bull, 1885, **12**, Mémoires, 173; Mém. Acad. Roy. de Belg., 1897, **53**, 31) дестинезиту ($2FePO_4 \cdot Fe_2O_3 \cdot 2SO_3 \cdot 12H_2O$) приписывалась монокл. симметрия и частичный изоморфизм с гипсом. Полученные авторами порошкограммы различных образцов не могли быть интерпретированы в монокл. системе, ими предложена трикл. ячейка с параметрами: *a* 9,61, *b* 10,27, *c* 7,36 А, $\alpha$ 81°45′, $\beta$ 108°01′ $\gamma$ 121°14′, $\varrho$ (эксп.) 2,27, $\varrho$ (выч.) 2,35, $Z = 2$. Г. Гольдер

**33671. Идентичность ноцерита и флюоборита. Бризи, Эйтель** (Identity of nocerite and fluoborite. Brisi Cesare, Eitel Wilhelm), Naturwissenschaften, 1956, **43**, № 21, 496 (англ.)

Отмечается, что синтезировать ноцерит, которому приписывалась ф-ла $Mg_3Ca_3O_2F_8$, из окислов и фторидов не удается; природный же ноцерит встречается в тонком прорастании с $CaF_2$, который невозможно отделить растворением или центрифугированием. Нагревание ноцерита в закрытом Pt-тигле и частичное расплавление не изменяет его физ.-хим. свойств и дифракционной картины (ноцерит + $CaF_2$); нагревание в открытом тигле при т-ре 900° в течение нескольких дней приводит к образованию MgO и $Ca_3(BO_3)_2$, обнаруживаемым по дебаеграммам, что выявляет содержание B в ноцерите, ранее незамеченное исследователями. Полуколич. спектральный анализ минерала также показал, что ноцерит является флюоборитом $Mg_3 \cdot (BO_3)_2 \cdot 3Mg(OH, F)$, а не оксифлюоридом, как предполагалось. На этом основании авторы считают ноцерит крайним F-членом изоморфной серии с ф-лой $Mg_3(BO_3)_2 \cdot 3MgF_2$. Рентгенографич. данные для ноцерита и флюоборита идентичны; оптич. изучение подтверждает их идентичность. В природе ноцерит встречается с различными соотношениями OH/F.

Г. Сидоренко

**33672. Некоторые рентгеноструктурные данные минералов группы апатита. Озеров Р. П., Гриншпан Л. Б., Бушинский Г. И.,** Зап. Всес. минералог. о-ва, 1956, **85**, № 3, 303—309

Рентгенографически (метод порошка, $\lambda$ Cu-$K_\alpha$) изучены 12 образцов природных фосфатов. По линиям (140) и (004) найдено, что параметры решетки меняются в интервалах: *a* 9,35—9,37 для фторапатитов (**I**), 9,30—9,32 для франколитов (**II**), 9,27—9,29 для курскитов (**III**), *c* для **I**, **II** и **III** 6,87—6,89 кX, что лежит в пределах ошибки опыта. Результаты сравниваются с предшествующими рентгенографич. исследованиями фосфатов (MacConel D., Amer. Mineralogist, 1938, **23**, № 1). Уменьшение *a* в ряду **I**—**II**—**III**, связанное с увеличением содержания $CO_2$, авторы объясняют замещением $P^{5+}$ в тетраэдрах на $C^{4+}$ (Борнеман-Старынкевич И. Д., Белов Н. В., Докл. АН СССР, 1940, **26**, № 8; РЖХим, 1954, 12412). Отмечается увеличение ρ (выч.) — ρ (эксп.) от **I** к **III**, что согласуется со сделанными ранее выводами (Вольфкович С. И., Гриншпан Л. Б., Шехтер А. Б., Докл. АН СССР, 1952, **85**, № 1, 137) об уменьшении в этом ряду совершенства кристаллов.

П. Зоркий

**33673. Идентичность авелиноита и цириловита. Штрунц** (Identität von Avelinoit und Cyrilovit. Strunz H.), Neues Jahrb. Mineral. Monatsch., 1956, № 8, 187—189 (нем.)

Проведено сравнение свойств двух новых минералов: цириловита (РЖХим, 1957, 22684) из пегматитов Зап. Моравии и авелиноита (РЖХим, 1956, 50549) из пегматитов Бразилии. Сделан вывод об идентичности этих двух минералов, причем предлагается называть минерал цириловитом. Хим. состав: $NaFe \mid [(OH)_4 (PO_4)_2] \cdot 2H_2O$. Оптически одноосный, отрицательный, $n_g$ 1,805, $n_p$ 1,777. Простые формы: {001}, {110}, {012} {114}, {113}, {5.5.12}; *a* 7,32, *c* 19,4, *Z* = 4. Тетрагонально-трапецоэдрич. вид симметрии. Цириловит изотипен с минералами ряда вардита.

Г. Попов

**33674. Рентгенографическое изучение неорганических структурных частей в ископаемой древесине. Митра, Сен** (X-ray diffraction study of inorganic structural utits in fossil wood. Mitra G. B., Sen J.), Amer. J. Sci., 1956, **254**, № 4, 257—259 (англ.)

Проведена рентгенографич. идентификация минералов, содержащихся в каменном угле и окаменелой древесине, микроскопич. определение которых затруднено ввиду высокой степени дисперсности этих минералов. Порошкограммы получены с растертых образцов, спрессованных в цилиндрики диам. < 0,5 *мм*; диам. камеры 10 *см*, $\lambda$ Cu-$K_\alpha$. В окаменелой древесине вида *Dadoxylon* найдены следующие минералы: низкотемпературный кварц, карнегирит, серпентин, амезит, виллемит, пирит, магнетит, диккит, брусит; четыре последние присутствуют в малых кол-вах.

Г. Сидоренко

**33675. Рентгеновская характеристика некоторых органических минералов. Гиллер Я. Л.,** Минералог. сб. Львовск. геол. о-ва при ун-те, 1955, № 9, 296—300

Приведены порошкограммы, снятые на излучении Fe-$K_\alpha$ в камере диам. 86 *мм* для двух Закарпатских органич. минералов: кертисита и карпатита — нового минерала, открытого Г. Л. Пиотровским (РЖХим, 1956, 71479). Установлено, что карпатит дает резко отличную от кертисита диффракционную картину, которая близка к диффракционной картине антрохинона, но имеет ряд отличий.

В. Франк-Каменецкий

**33676. Рентгенографическое и оптическое изучение структуры раувольскана. Рай** (Structure of rauwolscane by X-ray and optical method. Ray Lilabati), Indian. J. Pharmacy, 1956, **18**, № 5, 199—201, Discuss, 201—202 (англ.)

Оптически и рентгенографически (методы колебания, вращения, Вейссенберга и Лауэ) изучен раувольскан $C_{19}H_{24}N_2$ (**I**) (РЖХим, 1955, 31739), кристаллы которого, имевшие форму четырехугольных пластинок, были получены при низкой т-ре из ацетона и содержали молекулу р-рителя на молекулу **I**. Кристаллы двуосные, отрицательные; $np \| a$, что дало основания предположить наличие плоских групп молекул, которые параллельны друг другу и перпендикулярны *a*. Параметры решетки: ромбич., *a* 7,1, *b* 12,2, *c* 23,4 A, ρ (флот.) 1,13, *z* = 4, ф. гр. $PZ\ 2_1 2_1 2_1$. См. также РЖХим, 1956, 70975.

П. Зоркий

**33677. Кристаллическая структура моногидрата диалуровой кислоты Александер, Питман** (The crystal structure of dialuric acid monohydrate. Alexander Leroy E., Pitman Douglas T.), Acta crystallogr., 1956, **9**, № 6, 501—509 (англ.)

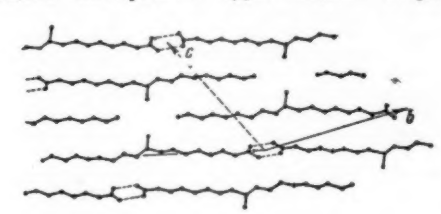
Проведено рентгенографич. исследование $C_4H_4N_2O_4 \cdot H_2O$. Параметры решетки: *a* 12,76₅, *b* 3,67₆ *c* 13,06₄ A, β 95,4°, ρ (изм.) 1,812, *Z* = 4, ф. гр. $P2_1/n$. Определение структуры проведено с помощью геометрич. анализа, проекций Паттерсона и Фурье и уточнено по дифференциальным синтезам и методом наименьших квадратов. Длины связей для $C_{(4)} - O_{(4)}$ и $C_{(2)} - O_{(2)}$ значительно короче ординарных, поэтому предположено, что эти связи двойные, а атомы H связаны с атомами N. Авторы считают, что в структуре осуществляется 2,4-дикето-5,6-диокси-таутомерная форма с участием также возможных резонансных структур с парой противоположно заряженных атомов. Высокая т-ра плавления > 300 обусловлена сильными водородными связями, образующими трехмерный каркас молекул. Отмечается большое отклонение атомов $O_{(5)}$, $O_{(6)}$ и $O_{(4)}$ от плоскости кольца, наклоненной под углом 21,6° к плоскости (010).

В. Пахомов

**33678. О кристаллической структуре 9-LD-метилоктадекановой кислоты. Абрахамссон** (On the

crystal structure of 9DL-methyloctadecanoic acid. Abrahamsson Sixten), Acta crystallogr., 1956, 9, № 8, 663—668 (англ.)

Рентгенографически определены параметры трикл. решетки к-ты $C_{19}H_{38}O_2$ с т. пл. 38,7—39,2°: *a* 4,97, *b* 14,17, *c* 15,77, α 115°30′, β 90°, γ 90°, ρ(изм.) 0,998, ρ(рент.) 0,991, $Z = 2$, ф. гр. $P\bar{1}$. Исследование проведено методом Вейссенберга на излучении Cu-$K_\alpha$. По проекциям Паттерсона и Фурье найдены координаты



атомов. Расчеты проводились на электронной машине, учитывался тепловой фактор ($B = 6{,}2\ A^2$). Молекула сильно согнута в районе атомов $C_{(9)} - C_{(12)}$, и линии центров связей атомов $C_{(2)} - C_{(8)}$ и $C_{(13)} - C_{(18)}$ расходятся около атома $C_{(9)}$ на 0,85 А. Сильный изгиб молекулы обусловлен межмолекулярной упаковкой, позволяющей разветвленной группе $CH_3$ поместиться между концами двух углеводородных цепей. Молекулы связаны между собой в димеры водородными связями. У кристаллов не наблюдается спайности, что объяснено усилением взаимодействия между концами молекул за счет $CH_3$-групп разветвлений. В. Пахомов

**33679. Кристаллическая структура гидразида *н*-додекановой кислоты. Дженсен** (The crystal structure of *n*-dodecanoic acid hydrazide. Jensen L. H.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 16, 3993—3999 (англ.)

Параметры решетки определены по рентгенограммам качания и Вейссенберга: *a* 7,46, *b* 4,83, *c* 74,04 А, β 91°2′, $Z = 8$, ф. гр. $A2/a$. Модель структуры предложена по аналогии со структурой гидразида *н*-октановой к-ты (РЖХим, 1953, 8118) уточнение проведено разностным Фурье-синтезом. Учитывалась анизотропия теплового фактора для всех атомов в отдельности. Вычисления проводились на электронной машине. В молекуле длина С — С-связи в среднем равна 1,55 А, $\angle C - C - C$ 110,0° со стандартным отклонением 0,5°. Аномально значение $C_{(1)} - C_{(2)}$-связи (1,488 А). Группа $C - C(O) - N_{(1)} - N_{(2)}$ почти плоская, длины связей (в А) и валентные углы в ней: $C_{(1)} - O$ 1,211, $C_{(1)} - N_{(1)}$ 1,332, $N_{(1)} - N_{(2)}$ 1,392, $\angle OC_{(1)}N_{(1)}$ 114,8°, $\angle C_{(1)}N_{(1)}N_{(2)}$ 130,0°, $\angle C_{(2)}C_{(1)}O$ 128,2°. Упаковка углеводородных цепей в структуре напоминает углеводород $C_{29}H_{60}$. Молекулы связаны между собой водородными связями NH . . . O (3,00 А, $\angle N - H - O$ 163,0°) и NH . . . N (3,17 А, $\angle N_{(2)} - H \ldots N_{(2)}$ 163,4°). В. Пахомов

**33680. Кристаллическая структура хлорацетамида. Пенфолд, Симпсон** (The crystal structure of chloroacetamide. Penfold Bruce R., Simpson W. S.), Acta crystallogr., 1956, 9, № 10, 831 (англ.)

Проведено рентгеноструктурное исследование (λ Cu-$K_\alpha$) хлорацетамида. Параметры решетки: монокл., *a* 10,25, *b* 5,18, *c* 7,49 А, β 102°, ф. гр. $P2_1/c$. Модель структуры предложена по проекциям *P*(010) и *P*(001). Координаты атомов, найденные методом дифференциального синтеза: Cl *x* 0,115, *y* 0,181, *z* 0,130; $C_{(1)}$ 0,191, 0,483, 0,182; $C_{(2)}$ 0,324, 0,487, 0,322; O 0,360, 0,70 0,395; N 0,383, 0,270, 0,341. Предполагается значительное анизотропное колебание атома Cl с максимумом амплитуды, по-видимому, ⊥ связи C — Cl. *R* равно 0,15 и 0,16 для (*h*0*l*) и (*hk*0) соответственно. Межатомные расстояния: $Cl - C_{(1)}$ 1,77; $C_{(1)} - C_{(2)}$ 1,54; $C_{(2)} - O$ 1,25; $C_{(2)} - N$ 1,29 А. Расстояния в водородных связях N — H . . . O 2,95 и 2,99; амидная группа плоская. Наименьшие расстояния между атомами Cl 3,82 и 3,96 А. Стандартное отклонение 0,027, а для связи C — Cl 0,022 А. Валентные углы: $Cl - C_{(1)} - C_{(2)}$ 108°; $C_{(1)} - C_{(2)} - O$ 118°; $O - C_{(2)} - N$ 127°; $C_{(1)} - C_{(2)} - N$ 115°. Результаты сравниваются с полученными независимо аналогичными данными (РЖХим, 1956, 67702). Отмечается некоторое расхождение значений β; сравниваемые *z* отличаются в 2 раза. По мнению авторов, результаты, приводимые ими, более достоверны. П. Зоркий

**33681. Параметры решетки и пространственная группа некоторых аминокислот. Сринивасан** (Unit cell and space group of some amino acids. Srinivasan R.), Acta crystallogr., 1956, 9, № 12, 1039—1040 (англ.)

Рентгенографически (методы вращения и Вейссенберга, λCu-$K_\alpha$) и морфологически исследованы хлоргидрат (I) и бромгидрат (II) L-тирозина, хлоргидрат (III) и бромгидрат (IV) L-цистина, дигидрат монохлоргидрата L-лизина (V). Параметры решетки: **I** *a* 11,03, *b* 9,10, *c* 5,00 А, β 90,7°, ρ (эксп.) 1,42, ρ (рент.) 1,44, $Z = 2$, ф. гр. $P\,2_1$; **II** 11,41, 9,11, 5,17 А, 91,0°, 1,64, 1,62, 2, $P\,2_1$; **III** 18,63, 5,26, 7,28 А, 103,7°, 1,52, 1,50, 2, *C* 2; **IV** 17,91, 5,35, 7,48 А, 1,87, 1,86, 2, $P\,2_1$, $22_1$; **V** 7,48, 13,31, 5,85 А, 97,8°, 1,25, 1,26, 2, $P2_1$. В **III** и **IV** молекулы имеют ось симметрии 2 и их связи —S—S— расположены на этих осях кристалла. В. Глазков

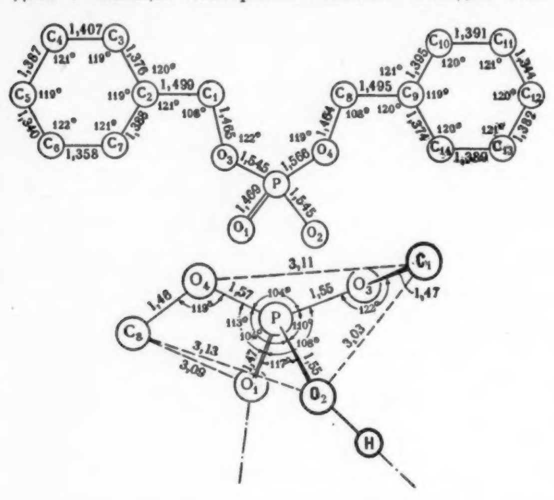
**33682. Рентгенографическое исследование структуры кислоты Фейста. Питерсен** (X-ray investigation of the structure of Feist's acid. Petersen D. R.), Chemistry and Industry, 1956, № 34, 904—905 (англ.)

Кислота Фейста кристаллизуется в трикл. сингонии с параметрами: *a* 4,839, *b* 9,63, *c* 7,599, α 91°42′, β 102°6′, γ 110°8′, $Z = 2$, ф. гр. P1. Модель структуры найдена с помощью проекций Паттерсона и метода проб. Уточнение структуры проведено методом наименьших квадратов и разностным трехмерным Фурье-синтезом ($R = 0{,}172$). Учтена поправка на анизотропию теплового колебания для всех атомов. Две молекулы в ячейке энантиоморфны. Подтверждена ранее предположенная (Ettlinger M. G., J. Amer. Chem. Soc., 1952, 74, 5805; РЖХим, 1955, 1725, 1726) структура молекулы, показывающая, что к-та Фейста является 1-метилен-*транс*-2,3-дикарбоксициклопропаном. В. Пахомов

**33683. Кристаллическая структура дибензилфосфорной кислоты. Дьюниц, Роллетт** (The crystal structure of dibenzyl phosphoric acid. Dunitz J. D., Rollett J. S.), Acta crystallogr., 1956, 9, № 4, 327—334 (англ.)

Соединение $(C_6H_5CH_2)_2PO_4H$ (I) образует монокл. кристаллы с параметрами: *a* 20,287, *b* 5,709, *c* 12,648, β 103°13′, $Z = 4$, ф. гр. $P2_1/a$. Рентгенографич. исследование проведено методами колебания и Вейссенберга

(λ Cu-$K_\alpha$). Модель структуры найдена построением проекций Паттерсона. Уточнение структуры произведено с помощью электронной машины методом наи-




меньших квадратов. Учитывалась анизотропия температурного фактора. Бензильная группа плоская. Авторы сравнивают найденное строение диэфирфосфатной группы со строением ее в модели дезоксирибонуклеиновой к-ты (РЖХим, 1956, 67710). В. Пахомов

**33684. Кристаллическая структура *n*-хлорбензолселенистой кислоты. Брайден, Мак-Коллох** (The crystal structure of *p*-chlorobenzeneseleninic acid. Bryden J. H., McCullough J. D.), Acta crystallogr., 1956, 9, № 6, 528—533 (англ.)

Проведено рентгенографич. (метод Вейссенберга) исследование *n*-хлорбензолселенистой к-ты. Параметры монокл. решетки: *a* 12,14, *b* 5,14, *c* 12,55, β 111°05′ ρ (изм. 2,03, ρ (рент.) 2,044, *Z* = 4, ф. гр. $P2_1/c$. Структура определена из проекций Паттерсона и Фурье на (010) и (001). Уточнение проведено методом наименьших квадратов с учетом анизотропии теплового движения. Межатомные расстояния в молекуле: Se—C 1,85, Se—$O_{(1)}$ 1,70, Se—$O_{(2)}$1,79, $C_4$—Cl 1,69 А. Расположение молекул в пространстве и образование за счет водородных связей цепей вдоль оси $2_1$ аналогично бензолселенистой к-те (РЖХим, 1955, 39572). Эти два соединения с близкими значениями параметров решетки, но с различными пространственными группами, авторы предлагают называть «псевдоизоморфными». В. Пахомов

**33685. Структура тиантрена. Роу, Пост** (The structure of thianthrene. Rowe Irving, Post Benjamin), Acta crystallogr., 1956, 9, № 10, 827 (англ.)

Рентгенографически изучен тиантрен. Параметры решетки: монокл., *a* 11,97, *b* 6,14, *c* 14,53. β 110°, *Z* = = 4, ф. гр. $P2_1/c$. Предварительная модель структуры получена из сечений Паттерсона и проекций электронной плотности, рассчитанных на машине X-RAC; проведено уточнение координат атомов С методом наименьших квадратов с использованием машины IBM 704. Температурный фактор определен для каждого атома и для атомов С оказался увеличивающимся с удалением от атома S. *R* = 17,5%. Молекула согнута по линии S—S, образуя двугранный угол 127,5°; угол C—S—C 99,7°. Межатомные расстояния (усредненные): C—C 1,393, C—S 1,77 А (по-видимому, на 25% двойная связь). П. Зоркий

**33686. Кристаллография гидрата хлоргидрата *l*-изометадона. Роз, Ван-Кемп** (A note on the crystallography of *l*-isomethadone hydrochloride hydrate. Rose Harry A., Van Camp Ann), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1956, 45, № 9, 653—654 (англ.)

Определены параметры решетки гидрата хлоргидрата *l*-изометадона (I): *a* 13,05, *b* 13,30, *c* 11,75 А, ρ (эксп.) 1,193. ρ (выч.) 1,187, *Z* = 4, ф. гр. $P2_12_12_1$. Оптич. данные: $n_p$ 1,590, $n_m$ 1,602, $n_g$ 1,638; 2*V* = 59°2′. Приведены данные порошкограмм для I и для безводн. хлоргидрата *l*-изометадона. Г. Гольдер

**33687. Структура гетероциклических соединений, содержащих азот. I. Кристаллическая и молекулярная структура *симм*-тетразина. Бертинотти, Джакомелло, Ликуори** (The structure of heterocyclic compounds containing nitrogen. I. Crystal and molecular structure of *s*-tetrazine. Bertinotti F., Giacomello G., Liquori A. M.), Acta crystallogr., 1956, 9, № 6, 510—514 (англ.)

Проведено рентгенографич. исследование *симм*-$C_2H_2N_4$. Параметры решетки: *a* 5,23, *b* 5,79, *c* 6,63 А, β 115°30′, *Z* = 2, ф. гр. $P2_1/c$. Съемки произведены методом Вейссенберга на излучении Cu-$K_\alpha$ и Mo-$K_\alpha$. Структура определена с помощью Фурье-проекций, знаки *F* найдены из неравенства Харкера—Каспера. Вводился тепловой фактор с учетом анизотропии теплового движения. Положение атомов Н определено по разностному синтезу Фурье. Молекула плоская со следующими длинами связей (в А) и валентными углами: $C-N_{(1)}$ 1,345, $C-N_{(2)}$ 1,323, $N_{(1)}-N_{(2)}'$ 1,321, $\angle N_{(2)}-N_{(1)}-C$ 116°18′, $\angle N_{(1)}-N_{(2)}-C$ 115°37′, $\angle N_{(1)}-C-N_{(2)}$ 127°22′. Плоскостность молекулы подтверждает предположение о гибридизации $sp^2$-связей у атома N и участии одного *p*-электрона в образовании π-связей кольца. Найденные расстояния C—N и N—N сравниваются с рассчитанными по методу молекулярных орбит. Из межмолекулярных расстояний авторы отмечают контакты CH . . N (3,27 и 3,67 А), N . . . N (3,41 и 3,83 А) и CH . . . CH (3,74 и 3,79 А). В. Пахомов

**33688. О структуре радицинина. Кано-Корона** (Sobre la estructura de la radicinina. Cano Corona Octavio), An. Inst. fís. Univ. nac. autonoma México, 1955, 1, 27—33 (исп.)

Проведено рентгенографич. исследование хлор- и бром-производных радицинина (РЖХимБх, 1957, 6124) $C_{12}H_{11}O_5Cl$ (I) и $C_{12}H_{10}O_5Br_2$ (II). Из рентгенограмм вращения и Вейссенберга на излучении Cu определены параметры решетки: I *a* 5,95, *b* 9,74, *c* 25,15 А, *Z* = 4, ф. гр. $P2_12_12_1$; II *a* 5,46, *b* 10,70, *c* 25,42 А, ρ (эксп.) 1,75, ρ (выч.) 1,76, *Z* = 4, ф. гр. $P2_12_12_1$. Для I и II рассчитаны функции Паттерсона *P*(0*kl*), диаграммы которых приведены. Г. Гольдер

**33689. Диморфизм полиглицина. Мегги, Сикорский** (Dimorphism of polyglycine. Meggy A. B., Sikorski J.), Nature, 1956, 177, № 4503, 326—327 (англ.)

С помощью рентгеновского анализа показано, что при полимеризации дикетопиперазина в воде при 60—180°, а также при полимеризации глицина при 140° образуется полиглицин I (П I) (см. РЖХим, 1956, 78276). П I, растворенный в насыщ. р-ре $CaCl_2$, осаждается при 100° в виде П I, при 10—60° в виде в-ва, обладающего кристаллич. структурой, промежуточной между П I в П II, при т-рах < 60° в виде П II. Авторы считают, что т-ра перехода I > II ∼ 60°. Электронные микрофотографии показывают, что П II состоит из кристалликов гексагон. формы со ступеньками роста ∼40 А, указывающими на наличие дислокаций в кристаллич. ре-

шетке; кристаллы П I имеют форму плоских параллелограммов с отношением осей 0,9, острым углом 70°. При увеличении степени полимеризации от 8,4 до 12,2 плотность полиглицина при 22,5° возрастает от 1,469 до 1,486. А. Шехтер

33690. **Проницаемость фольги из окиси алюминия толщиной от 1000 до 3000 А для электронов с энергиями ниже 16 *кэв* Гофман** (Durchlässigkeit von 1000 bis 3000 A dicken Aluminiumoxydfolien für Elektronen unterhalb 16 keV Energie. Hoffmann Otto), Z. Phys., 1955, **143**, № 2, 147—152 (нем.)

См. РЖФиз, 1956, 23250.

33691. **Распределение электронов, рассеянных золотом. Мартон, Симпсон, Мак-Кро** (Distribution of electrons scattered by gold. Marton L., Simpson Arol J., McCraw T. F.), Phys. Rev., 1955, **99**, № 2, 495—499 (англ.)

См. РЖФиз, 1956, 34111.

33692. **Электронномикроскопическое исследование изменения формы частиц оксидированного катода при активации. Хиби** (Electronmicroscopic observation of the change of forms of the coated oxide particles of the oxide cathode by the activation. Hibi Tadatosi), Sci. Repts Res. Insts Tôhoku Univ., 1953, **A5**, № 6, 572—580 (англ.)

Изучена зависимость электронной эмиссии оксидированных катодов радиоламп МС 658А с токами эмиссии $I_0$ 5,5—23,1 *ма* при 800° и 50 *в* от формы и размеров частиц окисла, определенных электронномикроскопически. Установлено, что с увеличением эмиссии повышается тенденция частиц окисного слоя к кристаллизации; для катодов с малой активностью характерны мелкие, иглообразные кристаллы; верхний слой катода, обладающего высокой эмиссией, состоит из крупных конгломератов. При исследовании процесса активации карбоната бария в вакууме также было найдено, что с повышением электронной эмиссии увеличивается тенденция к кристаллизации частиц в более крупные конгломераты. Ю. Полукаров

33693. **Травление ионной бомбардировкой как метод подготовки образцов для металлографических исследований в фотоэмиссионном электронном микроскопе. Игнен, Гози** (Décapage par attaque ionique en vue d'observations métallographiques au microscope électronique à photoémission. Huguenin E. Louis, Gauzit Maurice), C. r. Acad. sci., 1955, **241**, № 4, 378—380 (франц.)

Исследованы различные методы ионного травления поверхностей металлич. образцов, предназначенных для наблюдения в фотоэмиссионном электронном микроскопе, устройство которого позволяет проводить травление внутри самого микроскопа непосредственно перед просмотром. Катодное распыление создает чистую поверхность с равномерной фотоэмиссией. При бомбардировке ионным пучком из ионной пушки, заполненной воздухом или Ar, наблюдается частичная блокировка поверхности пленкой, понижающей фотоэмиссию. Наилучшие результаты получены при очистке поверхности катодным распылением с последующим облучением ее ионным пучком; при этом наблюдается селективное «загрязнение» различных кристаллич. граней, понижающее их фотоэмиссию. Таким образом, создается контрастное фотоэмиссионное изображение, правильно передающее кристаллич. структуру поверхности. С. Янковский

33694. **Связь в металлах подгруппы цинка. Уоллес** (Bonding in the zinc family metals. Wallace W. E.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 12, 2281—2294 (англ.)

Значительные отклонения кристаллич. структур металлов подгруппы Zn от структур плотнейшей упаковки шаров указывают на наличие неметаллич. связей. Предложена схема связи: 1) существует система ковалентных связей между атомами в базисных плоскостях, причем каждый атом связан с тремя соседями; 2) эти ковалентные связи образованы перекрыванием гибридных $p^2d$-функций соседних атомов; 3) ковалентно связанные атомы образуют гексагон. сетки в каждой из базисных плоскостей; в центре каждого 6-угольника находится ионный остов в состоянии $3d^{10}$ (для Zn), не входящий в систему ковалентных связей; ковалентно связанные ионные остовы находятся в $3d^8$-состоянии; доли ионов в $3d^8$- и $3d^{10}$-состояниях равны $^2/_3$ и $^1/_3$ соответственно; 4) система связей смещается с течением времени, так что после усреднения по времени все атомы, лежащие в одной базисной плоскости, становятся эквивалентными; 5) остальные валентные *s*-электроны (1,33 электрона от каждого атома) делокализованы и находятся в *s*-зоне. На основе предложенной схемы связи объясняются следующие свойства рассматриваемых металлов: аномально большие осевые отношения Zn и Cd; зависимость величины осевого отношения от т-ры, состава и степени упорядоченности сплавов Mg-Cd; изобилие дефектов по Шоттки в некоторых сплавах Mg-Cd; структура твердой Hg; электропроводность; положительный знак постоянной Холла в Zn и Cd; плохая растворяющая способность твердых металлов; особенности электропроводности жидких металлов и разб. амальгам. Т. Ребане

33695. **Энергия сцепления и зоны валентных электронов в решетках Ga и $MoSi_2$. Шенк, Делингер** (Über die Gitterbindung und die Bänder der Valenzelektronen bei Gallium und molybdändisilizid. Schenk H., Dehlinger U.), Acta Metallurgica, 1956, **4**, № 1, 7—14 (нем.; рез. франц.)

С помощью локализованных функций (Löwdin P. O., J. Chem. Phys., 1950, **18**, 365) исследуется прочность связи атомов решетки и структура энергетич. зон валентных электронов Ga и $MoSi_2$. При этом принимается, что внешние электроны у Ga и Si находятся в *s*- и *p*-состояниях, а у Mo — в *s*- и *d*-состояниях. Структура зон в Ga свидетельствует о слабой связи между атомами, что согласуется с низкой т-рой плавления. Из структуры полос сделаны заключения о магнитных свойствах Ga и о знаке постоянной Холла. Аналогичные выводы сделаны для $MoSi_2$. Связь в решетке $MoSi_2$ значительно сильнее, чем в Ga. Энергетич. спектр Ga и $MoSi_2$ указывает на их металлич. проводимость, причем эффективные массы электронов оказываются сильно анизотропными. Е. А.

33696. **Энергия решетки солей с многоатомными ионами. Яцимирский К. Б.,** Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 9, 2376—2380

Для вычисления энергии решетки *U* солей с многоатомными ионами применено ур-ние Капустинского с уточненным значением репульсивного члена (РЖХим, 1957, 195): $U = 287{,}2\,[\Sigma n \cdot Z_K \cdot Z_A/(r_K + r_A)]\,[1 - 0{,}345/(r_K + r_A) + 0{,}00870 \times (r_K + r_A)]$, где $Z_K, Z_A, r_K, r_A$ — соответственно заряды и радиусы катиона и аниона, $\Sigma n$ — число ионов в молекуле соли. Вычислены *U* гидроокисей, гидросульфидов, гидроселенидов, цианидов, цианатов, роданидов, нитритов, формиатов, ацетатов, бикарбонатов, нитратов, хлоратов, перхлоратов, перманганатов, карбонатов и сульфатов щел. и щел.-зем. металлов. Вычислен эффективный радиус $HSe^-$ (2,15 А). Вычислены теплоты образования газообразных ионов (в *ккал*): $OH^-$ — 36, $HS^-$ — 24,6, $HSe^-$ — 5,3, $CN^-$ + 17' $CNO^-$ — 43, $CNS^-$ — 11, $NO_2^-$ — 30, $HCO_2^-$ —102, $CH_3CO_2$ — 118, $HCO_3^-$ — 176,6, $NO_3^-$ — 78, $ClO_3^-$ — 57,4, $ClO_4^-$ — 80, $MnO_4^-$ — 172,9 $CO_3^{2-}$ — 35, $SO_4^{2-}$ — 157, $NH_4^+$ + 147,9. Вычислены *U* ряда солей аммония и неизвестные ранее теплоты образования некоторых солей

Rb, Cs, Ca, Sr и Ba, в том числе солей, синтез которых еще не был осуществлен. К. Яцимирский

33697. **Сферические гармонические функции с симметрией плотноупакованной гексагональной решетки. Олтман** (Spherical harmonics with the symmetry of the close-packed hexagonal lattice. Altmann S. L.), Proc. Phys. Soc., 1956, **A69**, № 2, 184—185 (англ.)

При нахождении волновой функции электрона в кристалле по методу ячеек разложение ее по сферич. функциям должно содержать только члены, имеющие симметрию решетки. Таблица таких функций в декартовых координатах приводилась в работе Белла (РЖХим, 1955, 18221). Дана аналогичная таблица функций, выраженных в полярных координатах для ряда представлений групп симметрии гексагональной решетки. Результаты несколько отличаются от данных Шиффа, содержащих ошибку (РЖХим, 1957, 25883). К. Толпыго

33698. **Метод ячеек для гексагональной решетки титана с плотной упаковкой. Шифф** (The cellular method for close-packed hexagonal titanium. Schiff B.), Proc. Phys. Soc., 1956, **A69**, № 2, 185—186 (англ.)

Отмечается ошибка в ранее опубликованных таблицах (РЖХим, 1957, 25883) сферич. функций, обладающих симметрией гексагональной решетки с плотной упаковкой. Ошибка вызвана применением неправильных неприводимых представлений. Дана исправленная таблица, которая вместе с таблицей работы Олтмана (см. пред. реф.) должна заменить таблицы 1 и 2 прежней работы. Приведены также исправленные граничные условия. К. Толпыго

33699. **Квантовая теория многоэлектронных систем в колеблющейся решетке. I. II. К одномерной модели сверхпроводимости Фрёлиха. Хакен** (Zur Quantentheorie des Mehrelektronensystems im schwingenden Gitter. II. Zu Fröhlichs eindimensionalem Supraleitungsmodell. Haken Hermann), Z. Phys., 1956, **146**, № 5, 527—554; 555—570 (нем.)

33700. **Электронные и ионные свойства переходных металлов. Рос** (Propriétés électroniques et ioniques des métaux de transition. Roos André), Chimie et industrie, 1956, **76**, № 5, 1032—1046 (франц.; рез. англ., исп.)

Обзор. С точки зрения электронной теории металлов рассмотрены магнитные, тепловые и структурные свойства переходных металлов. Рассмотрена роль диффузии ионов в процессе поверхностного окисления и коррозии металлов. А. Хейнман

33701. **Замечание о водороде в германии и кремнии. Крофорд, Швейнлер, Стивенс** (Note on hydrogen in germanium and silicon. Crawford J. H., Jr, Schweinler H. C., Stevens D. K.), J. Appl. Phys., 1956, **27**, № 7, 839—840 (англ.)

При получении монокристаллов Ge и Si в атмосфере $H_2$ возможно его растворение в расплаве и удержание при отвердевании. В ранних работах было обнаружено растворение 0,186 *см*³ $H_2$ в 1 *г* Ge, что составляет $\sim 5 \cdot 10^{19}$ атомов в 1 *см*³. Так как по измерениям электропроводности кол-во примесей оценено в $10^{14}$ *см*$^{-3}$, то растворенный $H_2$ должен быть электрически нейтральным. Кроме того, растворенный $H_2$ не может быть атомарным, так как это привело бы к появлению парамагнитной компоненты, которая, как показали недавние измерения, отсутствует в Ge и Si. При этом, учитывая точность измерения, конц-ия атомарного H не может превышать $10^{17}$ *см*$^{-3}$ в Si и $10^{16}$ *см*$^{-3}$ в Ge. Авторы приходят к выводу, что либо $H_2$ существует в молекулярной форме, либо его содержание в монокристаллах значительно меньше, чем $10^{19}$ *см*$^{-3}$. Окончательно этот вопрос можно решить с помощью масс-спектрометрич. техники. Ю. Руфов

33702. **Взаимодействие дислокаций и дальний порядок. Браун, Герман** (Interaction of dislocations and long-range order. Brown N. Herman M.), J. Metals, 1956, 8, № 10, Sec. 2, 1353—1354 (англ.)

33703. **Применение радиоавтографии со счетом следов α-частиц к анализу сплавов U-Zr и исследованию диффузии в паре U-Zr. Фараджи, Гарен-Бонне, Адда, Анри** (Application de l'autoradiographie par trajectoires α à l'analyse d'alliages uranium-zirconium et à l'étude de la diffusion uranium-zirconium. Faraggi Henriette, m-me, Garin-Bonnet Arlette, m-me, Adda Yves, Henry Jean-Marie), C. r. Acad. sci., 1956, **243**, № 18, 1316—1319 (франц.)

Эмпирическим путем установлено соотношение между числом следов α-частиц на 1 *см*² в 1 сек. $N_\alpha$ и конц-ией U в сплаве U-Zr: $c = N_\alpha/(41 + 0{,}39\ N_\alpha)$, где $c$ — конц-ия U в *г* на 1 *г* сплава. Ошибка <2%. С помощью этой ф-лы определена конц-ия U в направлении, параллельном и перпендикулярном фронту диффузии в опытах по диффузионному отжигу пары U-Zr, и построены кривые проникновения U. Результаты с точностью до 2% совпадают с результатами, полученными с помощью микроанализатора с электронным зондом (РЖХим, 1957, 7298). А. Хейнман

33704. **Корреляционные факторы при диффузии в твердых телах. Кемпан, Хавен** (Correlation factors for diffusion in solids. Compaan K., Haven Y.), Trans. Faraday Soc., 1956, **52**, № 6, 786—801 (англ.)

Рассматривается необходимость введения в ур-ние Эйнштейна $D = BkT/e$, связывающего коэфф. диффузии $D$ с подвижностью атомов $B$, множителя $f$, учитывающего корреляцию между последовательными перемещениями меченых диффундирующих частиц. При наличии определенных условий симметрии с помощью электрич. моделирования процесса диффузии оценено значение $f$. Рассмотрены случаи, когда отсутствуют упомянутые условия симметрии. Б. Любов

33705. **Корреляционные эффекты при диффузии в кристаллах. Ле-Клэр, Лидиард** (Correlation effects in diffusion in crystals. LeClaire A. D., Lidiard A. B.), Philos. Mag., 1956, **1**, № 6, 518—527 (англ.)

Во многих случаях атомной диффузии направление отдельного перескока атома в решетке при диффузии и самодиффузии зависит от направления одного или нескольких предшествующих перескоков. Коэфф. диффузии $D$ с учетом корреляции между очередными перескоками в случае механизма диффузии с участием вакансий описывается общей ф-лой $D = {}^1/_6 \Gamma \mathbf{r}^2 (1 + C)/(1 - C)$, где $\mathbf{r}$ — вектор, характеризующий величину и направление отдельного перескока, $C$ — средний косинус угла между направлениями очередных перескоков, $\Gamma$ — общее число перескоков в единицу времени. К механизму диффузии по междуузлиям применима ф-ла $D = ({}^1/_6)\Gamma \mathbf{r}^2 (1 + \cos\Theta)$, где $\cos\Theta$ — среднее значение косинуса угла между направлениями очередных перескоков атома из иррегулярного положения в регулярное и из регулярного в иррегулярное. Диффузия примесного атома в решетке гранецентр. куба подсчитывается с помощью матриц по модели Джонсона (Johnson R. P., Phys. Rev., 1939, **56**, 814). Результаты согласуются с данными, полученными ранее кинетич. методом. И. Рогинский

33706. **Диффузия Au в монокристаллах Ag. Жомо, Савацкий** (Diffusion of gold in single crystals of silver. Jaumot F. E., Jr, Sawatzky A.), J. Appl. Phys., 1956, **27**, № 10, 1186—1188 (англ.)

Методом послойного определения активности с ис-

пользованием изотопа $Au^{198}$ измерена скорость диффузии Au в Ag в интервале 650—950°. Коэфф. диффузии описывается ур-нием $D = 0{,}26 \exp(-45\,000/RT)$. Энергия активации $Q$ равна ее значению для самодиффузии Ag (Slifkin и др., J. Appl. Phys., 1952, **23**, 1032). Это подтверждает положение, что $Q$ для реакционной диффузии должна быть ближе к $Q$ для самодиффузии, чем это принималось ранее. Результаты показывают также, что размер атома растворенного в-ва мало влияет на величину $Q$, если образуются твердые р-ры замещения. Предложено объяснение этого эффекта. Из теоретич. соображений следует, что частотный фактор $D_0$ должен возрастать с уменьшением радиуса диффундирующего атома. Это подтверждается опытом. Расчет $D_0$ для Au в Ag дает 0,526 *см²сек⁻¹*, а расчет $Q$ дает 47 *ккал/моль*, что близко к опытным данным. Указано, что если $Q$ для диффузии эквивалентных атомов в одном и том же р-рителе близки, а $D_0$ различны, то ставится под сомнение существование какой-либо общей корреляции между $Q$ и $D_0$.

А. Хейнман

**33707. Новый экспериментальный метод определения диффузионных констант в щелочногалоидных солях. Гласнер, Рейсфельд** (New experimental method for the evaluation of diffusion constants in alkali halides. Glasner Abraham, Reisfeld Renata), J. Chem. Phys., 1956, **25**, № 2, 381—382 (англ.)

Определение коэфф. диффузии $D$ ионов $Tl^+$ и $Pb^{2+}$ в кристаллы KCl основано на измерении через определенные промежутки времени оптич. поглощения в максимумах характеристич. полос поглощения ионов $Tl^+$ (247,5 *мμ*) и $Pb^{2+}$ (273 *мμ*) в решетке KCl при диффузионном отжиге прессованных дисков KCl + TlCl (0,005 вес.%) и KCl + $PbCl_2$ (0,01 вес.%). $D$ вычисляют по ф-ле $D = M^2\pi/q^2C_0^2\tau$ *см²сек⁻¹*, где $M$ — кол-во примесных ионов, продиффундировавшее через поверхность раздела и пропорциональное оптич. поглощению, $q$ — поверхность контакта; $c_0$ — начальная мол. конц-ия примесных ионов на поверхности раздела, $\tau$ — время отжига. Для $Pb^{2+}$ при 317° найдено $D = 8{,}7 \cdot 10^{-12} = \exp(-30\,000/RT)$. $Tl^+$ диффундирует в KCl уже при 120°. При этой т-ре установлено, что для равных времен диффузионного отжига оптич. поглощение пропорционально конц-ии TlCl в диске (до конц-ий 0,1 вес. % TlCl). Кол-во продиффундировавших ионов $Tl^+$ и $Pb^{2+}$ пропорционально $\sqrt{\tau}$.

А. Хейнман

**33708. Применение теории смесей к строению горных пород. Торкар, Паулич** (Die Anwendung der Mischkörpertheorie auf Gesteinsgefüge. Torkar K., Paulitsch P.), Z. phys. Chem. (Frankfurt), 1955, **3**, № 1-2, 34—51 (нем.)

Теория смесей применена к расчету теплопроводности (λ) некоторых сортов мрамора, содержащего (в об. %) кварца 3,75, слюды 2,87, кальцита 92,88 (ориентировка зерен определена микроскопически). Полученные значения λ (выч.) находятся в хорошем согласии с λ (эксп.). Указано, что можно с помощью теории смесей по физ. свойствам пород определять расположение зерен составляющих их минералов.

В. Глазков

**33709. Образование цинкосульфидных люминофоров при отсутствии плавней и строение центров свечения. Бундель А. А.**, Ж. физ. химии, 1956, **30**, № 10, 2260—2266 (рез. англ.)

Получены препараты ZnS, CdS, CuS и $Ag_2S$, содержащие $\leqslant 5 \cdot 10^{-6}$ *г* $Cl^-$ на 1 *г* сульфида и очищенные от кислородсодержащих примесей. Препарат ZnS с добавкой 5% NaCl ($3 \cdot 10^{-2}$ *г* $Cl^-$/*г* ZnS), прокаленный 30 мин. при 950°, дает фосфор с яркой голубой люминесценцией в полосе с максимумом ~470 *мμ* и коротким голубым послесвечением (возбуждение λ 365 *мμ*). После прокалки без NaCl как в открытых тиглях, так и в атмосфере Ar (30 мин. 950°) наблюдается едва заметная голубая люминесценция. Однако после длительной (40 час.) прокалки (950°) без NaCl в условиях, исключающих взаимодействие с посторонними в-вами (вакуум, кварцевая ампула), яркость и выход свечения становятся равными таковым для фосфора с 5% NaCl, а через 64 часа превышают их на 25—30%. Аналогичные результаты получены с безактиваторными $ZnS_{80}$ $CdS_{20}$ и $ZnS_{55}$ $CdS_{45}$, а также с $ZnS = Ag \cdot 10^{-4}$ и ZnS-Cu $\cdot 10^{-4}$ (активатор вводился в виде чистых CuS и $Ag_2S$). Сделан вывод, что плавни не участвуют в образовании центров свечения, а играют роль минерализаторов, ускоряющих образование фосфора. Установлено наличие неотмываемого $Cl^-$ в фосфоре с мол. свечением ($CaWO_4$) и несветящемся в-ве (FeS). Это показывает, что фиксация следов $Cl^-$ в фосфорах не связана с участием $Cl^-$ в образовании центров свечения. Опыты в атмосфере Ar показывают, что $O_2$ не играет роль в образовании центров свечения, что противоречит данным Риля и Ортмана (РЖХим, 1956, 24934, 24935).

А. Хейнман

**33710. Исследования фосфоров — производных кислородных кислот. V. Станнатные фосфоры. (Часть I). Котэра, Сэкинэ, Йонэмура** (Studies ob the oxy-acid phohphors. V. Stannate phosphors (Part I). Kotera Voshihide, Sekine Tadao Vonemura Michiko), Bull. Chem. Soc. Japan, 1956, **29**, № 5, 616—619 (англ.)

Метастаннаты Mg, Ca, Sr, Ba и Zn получали осаждением из р-ров станната Na, смешивали с окислами или карбонатами тех же металлов и прокаливали при 1100° на воздухе (для перевода в ортостаннаты), применяя в качестве активаторов $MnSO_4$, $CeO_2$, PbO, $Bi(NO_3)_3$ или $TiO_2$, а в качестве плавня — NaF или $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$. Ортостаннатные фосфоры излучают зеленое, синее или желтовато-белое свечение при активации Mn; синее, фиолетовое или красное при активации Bi; оранжевое, зеленое или синее при активации Pb; синее или красное при активации Ce. В некоторых случаях возможна активация оловом. При возбуждении 3650А заметным свечением обладают $Mg_2SnO_4$-Bi, $Ca_2SiO_4$-Bi и $Ca_2SnO_4$-Pb; при возбуждении 2537А и при возбуждении катодными лучами голубым свечением обладают $Mg_2SnO_4$-Ti и $Ca_2SnO_4$-Ti. Спектральный состав фото- и катодолюминесценции $Mg_2SnO_4$-Ti зависит от применяемого плавня, что, по-видимому, связано с самоактивацией Sn. $Ca_2SnO_4$-Ti и $Ca_2SnO_4$-Ce имеют достаточную яркость катодолюминесценции и могут применяться в качестве синей компоненты для экранов цветного телевидения. Сообщение IV см. РЖХим, 1956, 21800.

Б. Гугель

**33711. Ассоциированные донорно-акцепторные центры люминесценции. Пренер, Вильямс** (Associated donor — acceptor luminescent centers. Prener J. S., Williams F. E.), Phys. Rev., 1956, **101**, № 4, 1427 (англ.)

В фосфорах на основе (Zn, Cd) (S, Se) с активаторами (A) Cu, Ag, P, As, Sb и соактиваторами (CA) Cl, Br, J, Al, Ga, In свечение возникает вследствие нарушения энергетич. структуры основания. A создают акцепторные уровни, CA — донорные в запрещенной зоне фосфора. При прокалке диффузия идет быстро и электростатич. притяжение между A и CA приводит к отклонению их распределения от статистического. Для системы A—CA, расположенных в соседних узлах, исчезают отдельные акцепторные и донорные состояния вследствие перекрытия волновых функций. Структура полос преобразуется в поле

диполя. Основываясь на расчетах взаимодействия электрона с диполем (РЖХим, 1956, 45984), авторы нашли дискретные уровни, отстоящие на $10^{-4}$ *эв* от краев запрещенной зоны. Краевое излучение приписано переходам между этими уровнями. Его преобладание в чистых в-вах объяснено большой пространственной протяженностью волновых функций диполя. Обычная фотолюминесценция приписана электронным переходам в акцепторно-донорной системе А — СА, расположенных не рядом, а через одного или двух соседей. А и СА в этом случае частично сохраняют локализованные состояния изолированной примеси. Возбуждение и излучение обусловлены переходами между локализованным состоянием А и возбужденными состояниями СА. А. Хейнман

33712. **Активаторные системы в цинксульфидных фосфорах. Пренер, Вильямс** (Activator systems in zinc sulfide phosphors. Prener J. S., Williams F. E.), J. Electrochem. Soc., 1956, **103**, № 6, 342—346 (англ.)

Для получения фосфора ZnS-Cu, в котором атомы Cu статистически замещали бы атомы Zn в узлах решетки, ZnO облучали нейтронами для превращения $Zn^{64} \rightarrow Zn^{65}$ и прокаливали при 900° в струе $H_2S + 2\%$ HCl для получения ZnS. Начальная конц-ия стабильной $Cu^{65}$ (образующейся при распаде $Zn^{65}$) в ZnS была 0,00025 вес.%. Такой фосфóр при возбуждении λ 3650 А дает зеленую «медную» полосу свечения при 5160 А и голубую «самоактивированную» полосу при 4500 А. Без облучения ZnS дает только голубую полосу. Через 220 дней конц-ия $Cu^{65}$ за счет распада $Zn^{65} \rightarrow Cu^{65}$ возросла до 0,0015 вес. %, но интенсивность зеленой полосы не изменилась. Сделан вывод, что изолированные атомы Cu в Zn-узлах не являются центрами свечения. Для выяснения природы центра свечения авторы принимают ковалентную модель ZnS, в которой $Zn^{2-}$ и $S^{2+}$ находятся в $sp^3$-состояниях и образуют 4 тетраэдрич. связи с соседними $S^{2+}$ и $Zn^{2-}$. Показано, что замещение $Zn^{2-}$ активаторами (А) Cu, Ag, Au из группы I *B* периодич. системы или замещение $S^{2+}$ активаторами P, As из группы V *B* приводит к образованию одной неполной связи, т. е. к появлению свободного акцепторного уровня над валентной зоной. При замещении $Zn^{2-}$ соактиваторами (СА) Al, Ca и In из группы III *B* или $S^{2+}$ соактиваторами Cl, Br и J из группы VII *B* образуются 4 нормальные связи и 1 лишний электрон, движущийся в поле положительно заряженного заместителя. Это соответствует появлению заполненного донорного уровня вблизи зоны проводимости. В истинном фосфоре присутствуют А и СА. При равновесии электрон от СА переходит на свободный уровень А. В результате А приобретает положительный, а СА — отрицательный заряд. При прокалке фосфора диффузия ускоряется и А и СА сближаются. Для ассоциированной системы А — СА, расположенных в соседних узлах, волновые функции перекрываются, локализованные состояния А и СА исчезают и образуется диполь, создающий слабо связанные дискретные состояния вблизи валентной зоны и зоны проводимости. Такая система прозрачна для λ 3650 А и обусловливает краевое излучение. Нормальные центры свечения представляют собой систему А — СА, в которой А и СА являются вторыми или третьими ближайшими соседями. Возбуждение λ 3650 А переводит электрон из локального уровня А на один из возбужденных водородоподобных уровней СА. Свечение обусловлено обратным переходом электрона на сместившийся вверх в результате атомной перегруппировки уровень А. Электрон может также локализоваться на наинизшем уровне СА или термически возбудиться в зону проводимости. А. Хейнман

33713. **Влияние адсорбированной воды на фосфоресценцию ацетата натрия. Осада** (The effect of adsorbed water on the phosphorescence of sodium acetate. Osada Kikusaburo), J. Phys. Soc. Japan, 1956, **11**, № 9, 1014—1015 (англ.)

Продолжены исследования (РЖХим, 1956, 77421) фосфоресценции ацетата Na (I). При внесении свежеперекристаллизованного и высушенного в эксикаторе образца I в вакуум он обнаруживает слабую фосфоресценцию. Яркость свечения возрастает пропорционально времени выдерживания образца на воздухе перед внесением в вакуум. Если после выдерживания на воздухе образец поместить в эксикатор, а затем в вакуум, то яркость свечения в последнем убывает с возрастанием времени выдерживания в эксикаторе по кривой, схожей с кривой сушки адсорбированной $H_2O$. Сделан вывод, что при быстром испарении гигроскопич. $H_2O$ в вакууме в кристалле I образуются дефекты, кол-во которых возрастает с кол-вом адсорбированной $H_2O$. Яркость свечения возрастает с увеличением конц-ии дефектов. Результаты подтверждают выводы цитированной работы о том, что фосфоресценция I обусловлена дефектами кристалла I. А. Хейнман

33714. **Зависимость яркости электролюминесценции от частоты. Хаке** (Frequency dependence of electroluminescent brightness. Haake C. H.), Phys. Rev., 1956, **101**, № 1, 490—491 (англ.)

При определении зависимости электролюминесценции (ЭЛ) от частоты, которая обычно линейна или сублинейна и иногда сверхлинейна только для фосфоров с гасителями, следует всегда определять одновременно температурную зависимость ЭЛ при разных частотах. Температурная кривая ЭЛ имеет один или более максимумов и при больших частотах вся кривая сдвигается в сторону более высоких т-р. Поэтому при достаточно низкой т-ре получается сублинейная зависимость яркости ЭЛ от частоты, а при достаточно высокой — сверхлинейная. Б. Гугель

33715. **Пятое совещание по люменесценции (кристаллофосфоры) (Тарту, 25—30 июня 1956 г.). Глобус Р., Азимов А.**, Хим. пром-сть, 1956, № 7, 446—448

33716. **Полупроводники и фосфоры. Международное совещание. Ландсберг** (Semiconductors and phosphors. International colloquium. Landsberg P. T.), Nature, 1956, **178**, № 4543, 1156—1158 (англ.)

Краткое содержание некоторых докладов, представленных на совещании, происходившем с 28 августа по 1 сентября 1956 г. в Гармише (ФРГ). А. Хейнман

33717. **Получение люминофоров на основе арсената алюминия и окислов двухвалентных металлов. Такахаси. Като, Сасаки** （ヒ酸アルミニウムと 2 價金屬酸化物を原料とする螢光物質の合成· 高橋武彥· 加藤和子, 佐々木熊三）, 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, **59**, № 9, 1017—1021 (япон.)

Описаны методы изготовления и свойства фосфоров на основе $AlAsO_4$ и окислов 2-валентных металлов состава: 1) $Al_2O_3 \cdot 6MgO \cdot As_2O_5$-Mn (0,02) (при возбуждении λ 2537 А спектр излучения простирается от 600 до 700 *мμ* и имеет интенсивный узкий пик при 655 *мμ* и слабый пик при 630); 2) $Al_2O_3 \cdot (1{,}5—2{,}0)CdO \cdot As_2O_5$-Mn (0,02 (при возбуждении λ 2537 А спектр излучения простирается от 550 до 750 *мμ* и имеет пики при 610, 630 и 655 *мμ*); 3) $Al_2O_3 \cdot (2.0—2.5)ZnO \cdot As_2O_5$-Mn (0,02) (при возбуждении λ 2537 А спектр излучения простирается от 500 до 750 *мμ* и имеет пики при 585 *мμ* и 655 *мμ*). А. Хейнман

33718. **Изучение действия инфракрасного излучения на ZnS-(Cu, Pb) при помощи интерференционных фильтров. Кюри** (Étude par filtres interféren-

tiels de l'action de l'infra-rouge sur ZnS(Cu, Pb). Curie G., m-me), J. phys. et radium, 1956, **17**, № 5, 453—454 (франц.)

Для исследования действия отдельных длин волн стимулирующего ИК-излучения на различные группы уровней захвата в фосфоре ZnS-(Cu, Pb) изучен ход кривых его термовысвечивания, полученных после 20-минутного затухания свечения при одновременном действии ИК-лучей различных длин волн, выделенных с помощью интерференционных фильтров с пропусканием 1,0; 1,1; 1,2; 1,3; 1,4 и 1,5 $\mu$ и полушириной полосы 0,05—0,08 $\mu$. Для всех наличных групп уровней максимум действия (подавление пика кривой термовысвечивания) наблюдается для области 1,3 $\mu$, совпадающей с максимумом спектра стимуляции.

А. Хейнман

**33719. Расщепление полос поглощения избыточной меди в сублимированных пленках хлорной и йодистой меди. Коханенко П. Н., Гольцев В. Д.,** Тр. Сибирск. физ.-техн. ин-та при Томском ун-те, 1956, вып. 35, 110—116

Исследовано влияние примесей Zn и Cd на спектр поглощения стехиометрически избыточной Cu в $CuCl_2$ (I) и CuJ (II) при —180°. Пленки I и II с избытком Cu получали сублимацией в вакууме. На них возгоняли слой Zn или Cd переменной, по длине пленки, конц-ии. При нагревании такой двуслойной системы происходила диффузия Zn или Cd в соль, образуя градиент конц-ии этих металлов вдоль пленки соли. Спектр избыточной Cu в чистой пленке I состоит из резкой узкой полосы при 3850 А и неразрешенного дублета при 3765 А. При достаточной конц-ии Zn полоса 3850 А слабеет, дублет расщепляется на две полосы при 3800 и 3750 А и появляются новые полосы при 3885 и 3630 А. В некоторых образцах наблюдается второй тип спектра: полосы при 3850, 3800, 3735, 3680, 3620 А. Cd в I дает спектры двух типов; 1-й: полосы при 3830 и 3750 А; 2-й: полоса при 3860 и дублетная полоса с пиками при 3800 и 3750 А. Спектр Cu в чистой II состоит из 2 узких сильных полос при 4050 и 3360 А. Zn в II дает 2 дублетные полосы, одну с максимумами при 4040 и 3960 А, другую — при 3345 и 3315 А. Cd в II на спектр избыточной Cu не влияет, а лишь ослабляет ее полосы. Показано, что наблюденные полосы принадлежат Cu, а не Zn или Cd. Их появление приписано изменению внутрикристаллич. поля под влиянием Zn и Cd, а расщепление полос — эффекту Штарка под влиянием этого поля.

А. Хейнман

**33720. О законе затухания фосфоресценции органолюминофоров. Бредель В. В.,** Докл. АН СССР, 1955, **103**, № 5, 787—790

Исследовано отклонение от экспоненциального затухания фосфоресценции борных фосфоров, активированных флуоресцеином (конц-ия $10^{-4}$ *г/г*). При комнатной т-ре и —195° на поздних стадиях (3—6 сек.) затухание происходит по закону, близкому к экспоненциальному, а в интервале 0,1—3 сек. оно может быть представлено суммой двух экспонент с временами затухания $\tau_1$ и $\tau_2$. Кривые затухания, полученные при комнатной т-ре для различных спектральных участков фосфоресценции, одинаковы и изменяются лишь на длинноволновом краю. При т-ре жидкого N $\tau_1$ для поздних стадий затухания свечения уменьшается с ростом длины волны. $\tau_2$, получаемое при разложении кривой затухания в интервале 0,1—3 сек., изменяется при увеличении длины волны немонотонно, обнаруживая максимум. Значения $\tau_1$ и $\tau_2$ зависят от условий охлаждения при изготовлении фосфора. Результаты объясняются воздействием среды на фосфоресцентный уровень. Неэкспоненциальность приписана флюктуациям связей активатора со средой. Вычисленное время жизни молекул флуоресценна в фосфоресцентном состоянии в отсутствие возмущения средой равно 4,8 сек. Отклонение от экспоненциальности на начальных стадиях наблюдалось также для замороженных р-ров хинина и триметилхризена в $CHCl_3$. Послесвечение коронена в изооктане при —195° экспоненциально.

В. Ермолаев

**33721. Люминесценция NaF, активированного ураном. Рансиман** (The luminescence of uranium-activated sodium fluoride. Runciman W. A.), Proc. Roy. Soc., 1956, **A237**, № 1208, 39—47 (англ.)

Спектры флуоресценции и поглощения фосфóров NaF-U (900° C, 1 час) исследованы при 77 и 4,2° K. Волновые числа основных линий излучения описываются ур-нием: $v$ (*см*$^{-1}$) $= 17\,748 - 709\ v_1 + 343\ v_2$ ($v_1 = 0$, 1 и 2; $v_2 = 0$ или 1). При 4,2° K линии, обусловленные переходами с возбужденного колебательного уровня ($v_2 = 1$), исчезают. У фосфоров, изготовленных из недостаточно чистого NaF, наблюдаются добавочные линии. Положение этих линий не зависит от характера введенной примеси (Ca, Sr и др.). Структура центра свечения рассмотрена с точки зрения принципа локальной компенсации заряда. Предполагается, что центр свечения представляет собой ион $U^{6+}$, изоморфно замещающий ион $Na^+$ и октаэдрически окруженный шестью ионами $O^{2-}$, замещающими соседние ионы $F^-$. Избыточный отрицательный заряд компенсируется следующей ближайшей $F^-$-вакансией или ионом $M^{2+}$($Ca^{2+}$, $Sr^{2+}$ или др.) Предположение о том, что структура спектра обусловлена колебаниями группы $UO_2$, подтверждается опытами с фосфорами, обогащенными изотопом $O^{18}$. Для некоторых линий в спектре излучения этих фосфоров наблюдаются изотопич. смещения, соответствующие ожидаемым. Добавочные линии у загрязненных фосфоров приписаны снятию запретов с ряда переходов в результате деформации центра свечения ближайшими примесными ионами. Результаты подтверждают представления о спаривании активатора с примесными ионами.

А. Хейнман

**33722. Аддитивное окрашивание кристаллов KBr. Джейкобс** (On the additive coloration of KBr crystals. Jacobs G.), J. Chem. Phys., 1956, **25**, № 3, 583—584 (англ.)

Монокристаллы KBr окрашивали в парах K; т-ра K 600°, т-ра кристалла 500°. Исходный кристалл окрашивается слабо: $1{,}3 \cdot 10^{17}$ *F*-центров в 1 *см*$^3$. Прогрев на воздухе вблизи т-ры плавления повышает способность к окраске ($4{,}7 \cdot 10^{18}$ *см*$^{-3}$). Прогрев в вакууме ($10^{-4}$ *мм* рт. ст.) при 690° уничтожает эту способность, хотя большие диэлектрич. потери указывают на большую конц-ию вакансий в таких кристаллах. Прогрев этих или исходных кристаллов в $N_2$ (3 *ат* 690°) сильно повышает способность к окраске. Прогрев в $O_2$ дает близкие результаты; при этом выделяется $Br_2$. Ar дает более слабый эффект. Указано, что влияние $N_2$ и Ar нельзя объяснить образованием $Cl^-$-вакансий, что возможно в случае $O_2$. Прогрев в газах после вакуума сильно уменьшает диэлектрич. потери, что приписано вхождению атомов или ионов этих газов в вакансии. Отжиг кристаллов NaCl при 700° сильно повышает окрашиваемость. Деформация после отжига не вызывает дальнейшего ее повышения. Сделан вывод, что эти явления обусловлены адсорбцией газов при тепловой обработке, а не чисто структурными дефектами.

А. Хейнман

**33723. О нарушениях передачи энергии возбуждения в твердом растворе нафтацена в антрацене. Файдыш А. Н., Кучеров И. Я., Терский А. А.,** Оптика и спектроскопия, 1956, **1**, № 3, 403—406

При возбуждении $\lambda$ 366 *мμ* измерено отношение $B_н / B_а$ квантовых выходов (в относительных едини-

цах) люминесценции нафтацена (I) и антрацена (II) в твердых р-рах I в II с конц-ией I $6\cdot10^{-4}$, $6\cdot10^{-3}$ и $6\cdot10^{-2}$%. Для кристаллов размерами 0,5—0,8 *мм* $B_н/B_а$ равно соответственно 0,64; 5,8 и 35,0, а для порошка ($\sim$10 μ) 0,40; 2,0; 12,0. При добавлении нафталина (III) (1—10%) $B_н/B_а$ уменьшается. Для кристаллов с 10% III $B_н/B_а$ для тех же конц-ий равно 0,32; 1,9; 14,9. Для конц-ии I $6\cdot10^{-3}$% $B_н/B_а$ при —180° существенно меньше, чем при комнатной т-ре; добавление III влияет аналогично, но относительно слабее, чем при комнатной т-ре. Установлен параллелизм между величиной уменьшения $B_н/B_а$ при переходе от кристалла к порошку, введении нафталина и изменении т-ры, с одной стороны, и соответствующим изменением длительности люминесценции τ, с другой. Уменьшение $B_н/B_н$ приписано нарушению миграции экситонов по решетке основного в-ва, приводящему к уменьшению вероятности передачи энергии к примеси. М. Галанин

**33724. Влияние температуры на электролюминесценцию сульфидов. Матлер** (Action de la température sur l'électroluminescence des sulpures. Mattler Joseph), J. phys. et radium, 1956, **17**, № 1, 42—51 (франц.)

Исследована зависимость яркости электролюминесценции от т-ры в интервале от —155 до +155° для фосфóров на основе ZnS, активированных Cu, Mn, Pb, Ag, (Cu + Mn), (Cu + Pb), (Cu + Ag) и на основе ZnS·ZnO и ZnS·ZnSe·ZnO, активированных Cu. Результаты зависят от конструкции ячейки, материала электродов и температурной зависимости диэлектрич. проницаемости среды (аральдит, полистирол, воздух). Форма кривых яркость — т-ра зависит от природы фосфора, способа его получения и напряжения. Поведение полос отдельных активаторов сохраняется в двухактиваторных фосфорах и сложных основаниях. Для всех фосфоров яркость в области т-ры выше $\sim$20° быстро падает с ростом т-ры. В интервале от —155 до $\sim$20° яркость либо падает (ZnS-Mn), либо растет (ZnS-Cu) с т-рой. Фосфоры ZnS(Cu, Mn) дают кривую с максимумом, что приписано независимому действию каждого из активаторов. Медленное увеличение яркости с т-рой при низких т-рах указывает на отсутствие термич. активации, т. е. электроны с активаторных уровней поступают в зону проводимости под действием поля. Случаи падения яркости при повышении т-ры в области низких т-р объясняются изменением длины свободного пробега электрона в зоне проводимости. Случаи роста яркости с т-рой рассматриваются как результат одинаково направленного действия тепловых колебаний и поля при ионизации донорных уровней. А. Хейнман

**33725. Время затухания сцинтилляций в органических кристаллах. Райт** (Scintillation decay times of organic crystals. Wright G. T.), Proc. Phys. Soc., 1956, **B69**, № 3, 358—372 (англ.)

Описана новая эксперим. техника измерения времен затухания τ порядка миллимикросекунд. Исследованы форма и продолжительности сцинтилляций в кристаллах антрацена (I), *транс*-стильбена (II) и *n*-терфенила (III). Для I τ равны 31 и 53 *м*μ сек. для возбуждения электронами и α-частицами соответственно. Путем введения поправки на реабсорбцию флуоресценции в кристалле I определена истинная форма кривой молекулярной сцинтилляции. Для возбуждения электронами и α-частицами сначала наблюдается кратковременная вспышка флуоресценции, за которой следует длительная неэкспоненциальная составляющая затухания. Основная часть энергии высвечивается в длительной составляющей. Качеств. анализ результатов измерений для II и III показывает, что они дают сцинтилляции такой же формы. А. Хейнман

**33726. К вопросу о красящих центрах в щелочно-галоидных смешанных кристаллах. Кислина А. Н.**, Тр. Сибирск. физ.-техн. ин-та при Томском ун-те, 1956, вып. 35, 262—267

В смешанных кристаллах KCl-KBr, выращенных из расплава и окрашенных рентгенизацией или электролизом, имеется только одна *F*-полоса, которая монотонно смещается с изменением состава почти пропорционально конц-ии KBr из положения, соответствующего KCl (560 *м*μ), в положение, соответствующее KBr (642 *м*μ). Для KCl-KBr выполняется соотношение ν(макс) $d^2$=const, где ν(макс) — частота в максимуме *F*-полосы, *d* — параметр решетки. По порошкограммам смешанных кристаллов KCl-KBr, KBr-NaBr и NaCl-NaBr установлено, что зависимость *d* от состава для первых двух систем не подчиняется правилу Вегарда. А. Хейнман

**33727. Инфракрасная люминесценция рентгенизованных кристаллов $CaF_2$, NaCl, KCl и KBr. Ежик И. И.**, Оптика и спектроскопия, 1956, **1**, № 8, 1011—1013

Интенсивность *I* ИК-флуоресценции рентгенизованных до насыщения при 290° K и затем при 77° K кристаллов измерялась при непрерывном освещении в области максимума *F*-полосы и одновременном нагревании со скоростью 5—6 град/мин. При нагревании без освещения ИК-свечение отсутствует. На кривых $I = f(T°\,K)$ имеется ряд максимумов свечения, расположенных при следующих т-рах: $CaF_2$ < 113, 186, 225° K; NaCl < 115, 218° K; KCl < 113, 224, 270, 312° K; KBr < 113, 162, 254° K. Наиболее интенсивное ИК-свечение наблюдается у KBr. ИК-свечение приписано переходу возбужденных *F*-центров в основное состояние. Существование нескольких максимумов при различных т-рах объяснено переходами в других центрах окраски ($F_2$-, *M*- и др.). А. Хейнман

**33728. Люминесценция теллурида цинка. Жолкевич Г. А., Галкин Л. Н.**, Оптика и спектроскопия, 1956, **1**, № 8 1021—1023

Люминесцирующий ZnTe получен нагреванием Zn и Te в эвакуированной ампуле ($10^{-4}$ *мм* рт. ст.) при 600° C. Микрокристаллы коричневого цвета оседали на стенках ампулы и, по-видимому, росли из паровой фазы Zn и Te. Отклонения от стехиометрич. состава не контролировались. При возбуждении видимым светом Hg-лампы при 90° K наблюдается свечение, спектр которого представляет собой полосу в области $\sim$0,9—1,4 μ с максимумом при 1140 *м*μ. Выход свечения падает с ростом т-ры, приближаясь к нулю при $\sim$ 300° K. Люминесценция приписана самоактивированному ZnTe. Приведены литературные и собственные данные по положению края поглощения ZnS, ZnSe (460 *м*μ) и ZnTe (540 *м*μ), пика фотопроводимости ZnS, ZnSe (470 *м*μ) и ZnTe (520 *м*μ) и пика свечения этих в-в. А. Хейнман

**33729. Эмиссия фотоэлектронов с *F*-центров в NaCl. Суяк** (On the emission of photoelectrons from *F*-centers in NaCl. Sujak B.), Acta phys. polon., 1955, **14**, № 3, 263—264 (англ.)

С помощью фотоумножителя установлено, что при освещении окрашенных кристаллов NaCl в области *F*-полосы (λ 4700 A) наблюдается фотоэлектронная эмиссия. При 20° одновременно с эмиссией происходит превращение *F*-центров в *F'*-центры. Последующее освещение в области *F'*-полосы (7150 ± 600 A) дает слабую эмиссию с *F'*-центров. Для KCl такая эмиссия не наблюдается, так как *F'*-центры при 18° неустойчивы. Результаты подтверждают выводы дру-

гих авторов (Taft E., Apker L., Phys. Rev., 1951, 83, 479). А. Хейнман

33730. **О роли титана в окраске голубых и розовых кварцев. Вюльте, Лиц** (Über die Rolle des Titans als Färbungsursache von Blau- und Rosenquarzen. Vultée J. v., Lietz J.), Neues Jahrb. Mineral. Monatsh., 1956, № 3, 49—58 (нем.)

Изучалась природа окраски голубых (I) и розовых (II) кварцев. Установлено, что цвет I целиком обусловлен мельчайшими (~100—300 *мμ*) ориентированными включениями иголочек рутила ($TiO_2$). Это заключение основано на весьма удовлетворительном совпадении теоретич. и эксперим. кривых зависимости коэфф. поглощения $K$ от длины волны $\lambda$ падающего света. Теоретич. кривые построены для $\lambda$ 450—650 *мμ*, исходя из фактич. конц-ий и размеров включений рутила. В указанном интервале $\lambda$ теоретич. значения $K$ монотонно убывают с увеличением $\lambda$, что согласуется с результатами спектрофотометрич. исследования I. Как для необыкновенного ($e$), так и для обыкновенного ($o$) лучей кривые имеют один и тот же ход. Так как большая часть поглощаемой световой энергии связана с рассеянием, то наблюдаемая голубая окраска кварцев является закономерной. Спектрофотометрич. исследование образцов II показывает, что для лучей $e$ кривая поглощения совпадает с теоретически вычисленной, однако для лучей $o$ ход кривых осложняется наличием колоколообразных максимумов при $\lambda \sim 500$ *мμ*. Установлено, что у разных образцов II эти максимумы имеют различную высоту и форму. Таким образом, розовая окраска является следствием суммарного эффекта рассеяния лучей $e$ и $o$, который объясняет наблюдаемые в природе переходы между I и II. Указано, что причины появления максимумов на кривых $K$ однозначно не установлены; предполагается, что и в этом случае основное влияние оказывает $TiO_2$, так как известно, что небольшие добавки $TiO_2$ при синтезе корунда вызывают светло-розовую окраску последнего. Ю. Пятенко

33731. **Спектры поглощения стехиометрически избыточных металлов в йодистом цинке и в йодистом кадмии. Коханенко П. Н.**, Тр. Сибирск. физ.-техн. ин-та при Томском ун-те, 1956, вып. 35, 122—126

Пленки $CdJ_2$ с большим стехиометрич. избытком Cd получали либо неполным йодированием в $J_2$ сублимированных пленок Cd, либо многократной сублимацией $CdJ_2$ в вакууме. При 20° в спектре поглощения $CdJ_2$ имеются полосы при 2760, 3300, 3480, 3590 и 4050 А. Относительная интенсивность полос различна для различных образцов. Обычно у данного образца наблюдаются только некоторые из них. При −180° полосы сужаются и смещаются на 100—130 А в сторону коротких волн. Избыточный Zn в сублимированных пленках $ZnJ_2$ дает при 20° полосы при 2810, 2960, 3110 и 3560 А. Его спектр поглощения совершенно подобен спектру Cd в $CdJ_2$, но все полосы смещены на ~ 500 А в сторону коротких волн. Поэтому самая коротковолновая предполагаемая полоса при 2250 А маскируется сплошным поглощением. При −180° полоса при 2810 А исчезает, а общее поглощение усиливается, что приписано изменению структуры $ZnJ_2$. Спектры, содержащие одновременно полосы 2960 и 2810 А, не наблюдались. А. Хейнман

33732. **Рефракция и дисперсия смешанного кристалла TlBr-TlJ. Родни, Малитсон** (Refraction and dispersion of thallium bromide iodide. Rodney William S., Malitson Irving H.), J. Opt. Soc. America, 1956, 46, № 11, 956—961 (англ.)

Показатели преломления $n$ смешанного кристалла TlBr (45,7 мол.%)-TlJ (54,3 мол.%) измерены при т-рах ~ 19, 25 и 31° в спектральной области 0,577—39,38 μ. С помощью ур-ния дисперсии Селлмейера вычислены температурные коэфф. $n$. Определены коэфф. дисперсии при 25°. А. Хейнман

33733. **Общие оптические правила отбора в периодической кристаллической решетке. Хакен, Шоттки** (Allgemeine optische Auswahlregeln in periodischen Kristallgittern. Haken H., Schottky W.), Z. Phys., 1956, 144, № 1-3, 91—107 (нем.)

Правила отбора для оптич. переходов обобщены на случай многоэлектронной схемы. Многоэлектронная волновая фракция записывается в виде, аналогичном одноэлектронной блоховской функции, где координата электрона заменена координатой центра тяжести всех электронов системы (Volz H., Haken H., Z. phys. Chem., 1951, 198, 61). Соответственно этому, правила отбора получаются в виде закона сохранения полного квазиимпульса всей системы электронов. Проводится обобщение полученных правил отбора на случай учета колебаний решетки. В качестве примера обсуждается экситонная модель; рассматриваются случай «слипшейся» пары электрон — дырка и случай их независимого движения. Ю. И.

33734. **Изучение оптических постоянных тонких слоев золота. Грар** (Étude des constantes optiques caractérisant les minces couches d'or. Grard F.), J. phys. et radium, 1956, 17, № 5, 414—419 (франц.)

Расхождение между показателями преломления и поглощения тонких слоев Au (10,4—1080 А) в спектральной области 265—1050 *мμ* и их значениями для массивного Au объяснено тем, что резонансная частота последнего (18 000 *см*$^{-1}$) все меньше влияет на оптич. характеристики тонких слоев по мере уменьшения их толщины. А. Хейнман

33735. **Температурная зависимость отражательной способности Cu, Ag, Au, Al и Ni. Хейнце** (Die Temperaturabhängigkeit des Reflexionsvermögens von Cu, Ag, Au, Al und Ni. Heinze Dieter), Z. Phys., 1956, 144, № 5, 455—475 (нем.)

Коэффициент отражения $R$ в видимой области спектра измерен в интервале от −150 до +100°. В случае Ag для $\lambda$ 578 и 546 *мμ* $R$ возрастает при падении т-ры, что объяснено влиянием свободных электронов. В случае Cu, Au, Al и Ni влияния свободных электронов на температурную зависимость $R$ не обнаружено, что не противоречит теории, предсказывающей крайне слабый эффект. Для Al опыт и теория согласуются лишь в том случае, если принять, что число свободных электронов на атом $< 1$. Зависимость $R$ от т-ры для Cu при $\lambda$ 546 *мμ* приписана оптич. переходу электрона из $d$-полосы на свободный уровень зоны проводимости. А. Хейнман

33736. **Связь между электросопротивлением и оптическими свойствами сублимированных слоев Ag. Кребс, Нельковский, Винклер** (Der Zusammenhang zwischen elektrischem Widerstand und optischen Größen bei Silberaufdampfschichten. Krebs K., Nelkowski H., Winkler R.), Z. Phys., 1956, 144, № 5, 509—520 (нем.)

Исследована зависимость отражательной способности $R$, пропускания $T$ и уд. сопротивления $\rho$ от толщины сублимированных в вакууме слоев Ag. У слоев с миним. поглощением наблюдается воспроизводимая зависимость между $T$ и $\rho$. Любое увеличение поглощения, независимо от того, вызвано ли оно уменьшением толщины слоя, увеличением беспорядка в кристаллич. решетке или хим. превращениями, сопровождается увеличением $\rho$. А. Хейнман

33737. **Исследование положения кристаллизационной воды в сегнетовой соли методом ядерного магнитного резонансного поглощения. Лёше** (Kristall-

wasseruntersuchungen an Seignettesalz mit Hilfe der magnetischen Kernresonanzabsorption. Lösche A.), Exptl. Techn. Phys., 1955, 3, Sonderheft, 18—25 (нем.)

Изучена форма сигналов ядерного магнитного резонанса в сегнетовой соли. Применялась обычная записывающая аппаратура с автодинным генератором и синхронным детектором. Для порошкообразного образца при 20° второй момент линии $\Delta\overline{H^2}$ для 18,26 *гс²*. В точке перехода через верхнюю т-ру Кюри (24°) $\Delta\overline{H^2}$ скачком уменьшился до **15,06** *гс²*, что объясняется увеличением числа степеней свободы колебаний кристаллич. решетки. Для монокристаллич. образцов установлена зависимость формы сигналов от ориентации кристалла в магнитном поле и определено положение четырех молекул кристаллизационной воды, а также ориентация в кристаллич. решетке осей, соединяющих протоны этих молекул. Расстояние между протонами в этих молекулах найдено равным 1,58 А. Н. Померанцев

33738. **Полиморфизм *n*-дихлорбензола. Дин, Линстранд** (Polymorphism of para-dichlorobenzene. Dean C., Lindstrand E.), J. Chem. Phys., 1956, **24**, № 5, 1114—1115 (англ.)

Сильный сдвиг чисто квадрупольной резонансной частоты указывает на существование третьей полиморфной модификации (γ) в образцах *n*-дихлорбензола (I), содержащих 1—2 мол.% *n*-ксилола или бензола (Dean C., Pound R. V., J. Chem. Phys., 1952, **20**, 195). γ-Фаза получена путем раздавливания небольшого чистого поликристаллич. образца **I** между двумя пуансонами при —76°. Всестороннее сжатие до 560 *кГ/см²* при —76° превращает в γ-фазу лишь небольшую часть чистого **I**. По мнению авторов, γ-фаза получена при давл. 1600 *ат* при 24,8°, так как ее квадрупольные резонансные частоты лежат в той же области. До давл. 560 *кГ/см²* резонансная частота ν каждой из трех фаз α, β и γ линейно изменяется с давлением *P*. Коэфф. $\Delta\nu/\Delta P$ в *кгц* на 70 *кГ/см²* (везде ± 0,2) равны: α- и β-фазы 2,6 при 29°; α- и γ-фазы 1,5 при 0°; α-фаза. —0,5 при —76°; γ-фаза + 0,1 при —76°. Сильная температурная зависимость $\Delta\gamma/\Delta P$ показывает, что изменение межмолекулярной связи с межмолекулярным расстоянием является важным фактором в зависимости ν от *P* и температуры.

А. Хейнман

33739. **Структура кристаллов брусита и портландита и ее связь с инфракрасным поглощением. Мара, Сезерленд** (Crystal structure of brucite and portlandite in relation to infrared absorption. Mara R. T., Sutherland G. B. B. M.), J. Opt. Soc. America, 1956, **46**, № 6, 464 (англ.)

В ИК-спектрах брусита $Mg(OH)_2$ и портландита $Ca(OH)_2$ в области 2,3—3,5 μ наблюдена полоса с интересной тонкой структурой (РЖХим, 1954, 35598). Вначале последняя объяснялась тем, что истинное строение кристаллич. решетки отклоняется от установленного на основании рентгеноструктурных данных. В спектре брусита, снятом при т-ре жидкого азота, исчезла вся область частот, более низких, чем частота центра полосы. Отсюда следует, что эти частоты являются разностными составными частотами, соответствующими очень низким частотам деформационных колебаний групп OH. Сделан вывод, что строение кристаллов, установленное при помощи рентгеноструктурного анализа, соответствует действительности. Оно подтверждается также изучением ядерного магнитного резонанса. М. Ковнер

33740. **Спектр колебаний пьезоэлектрических кристаллов. VI. Исследование вырожденных колебаний $BeSO_4 \cdot 4H_2O$ и $NH_4H_2PO_4$. Пуле, Матье** (Spectre de vibration des cristaux piézoélectriques. VI. Étude des vibrations dégénérées du sulfate de béryllium hydraté et du phosphate monoammonique. Poulet Henri, Mathieu Jean-Paul), J. Phys. et radium, 1956, **17**, № 6, 472—474 (франц.)

Исследуемые кристаллы содержат две группы ионов типа $XO_4$(X = S или P), симметричные относительно двойной оси $C_2'$. Колебания *A, B* (обозначения Плачека) вызывают появление двух новых колебаний, обусловленных симметричной и несимметричной связью относительно оси $C_2'$. Теоретич. исследование показывает, что должны существовать в спектре две частоты, вызванные связью. Экспериментально эффект этой связи можно выделить, придавая кристаллу в установке для изучения поперечного эффекта комб. расс. такую ориентацию, при которой он невозможен. Этой ориентацией является ориентация, при которой **Z** ∥ **k**, где **k** — волновой вектор упругих волн, вызывающих диффузию света. При такой ориентации были обнаружены один луч с частотой 537 *см⁻¹* в спектре $NH_4H_2PO_4$ и два луча с частотами 1080 и 1108 $см^{-1}$ в спектре $BeSO_4 \cdot 4H_2O$. Очевидно, эффект связи сильно проявляется только в последнем кристалле. Часть V см. РЖХим, 1956, 53789. Е. Алексеев

33741. **Водородоподобная модель валентности в полупроводниковых соединениях типа $A^{III}B^{V}$. Хейванг, Серафин** (Wasserstoffähnliches Modell der Valenz in halbleitenden Verbindungen vom Typus $A^{III}B^{V}$. Heywang W., Seraphin B.), Z. Naturforsch., 1956, **11a**, № 6, 425—429 (нем.)

Полупроводниковые соединения типа $A^{III}B^{V}$ рассмотрены на основе модели попарно связанных атомов $A^{III}B^{V}$. Авторы считают, что свойства кристалла складываются аддитивно из свойств связи в отдельной паре. С целью исследования влияния увеличения гетерополярности связи при переходе от чисто гомеополярной решетки IV—IV к связи в решетке III—V пара атомов $A^{III}B^{V}$ рассматривается как гипотетич. двухатомная водородоподобная молекула с зарядами ядер $Z_a$ и $Z_b$, принимающими значения $(1 + \varepsilon)$ и $(1 - \varepsilon)$. Для этой молекулы проведен расчет при различных значениях ε и различных расстояниях между ядрами. Исходя из варьируемой волновой функции, содержащей как гомеополярную, так и гетерополярные слагаемые, авторы вычислили энергию молекулы, энергию связи и электронную плотность на линии, соединяющей ядра. Выводы для кристалла согласуются с результатами, полученными Зерафином (РЖХим, 1956, 240) исходя из одномерной модели кристалла Кронига — Пенни: увеличение гетерополярности связи приводит к расширению запрещенной зоны, но не повышает плотность заряда на связях. Т. Ребане

33742. **Обменные эффекты в спиновом резонансе примесных атомов в кремнии. Фехэр, Флетчер и Гир** (Exchange effects in spin resonance of impurity atoms in silicon. Feher G., Fletcher R. C., Gere E. A.), Phys. Rev., 1955, **100**, № 6, 1784—1786 (англ.)

Ранее (РЖХим, 1955, 33970; 1956, 21821) в спектре микроволнового резонанса доноров в Si наблюдались слабые сателлитные линии, расположенные между парами основных линий. Было предположено (РЖХим, 1956, 71031), что появление сателлитов связано с обменным взаимодействием между электронами. Для проверки этого предположения выполнены эксперименты с Si, содержащим разные конц-ии P, при 1,2° K. В образце с ρ = 0,1 *ом см* наблюдены 3 сателлитные линии, отвечающие парному и тройному взаимодействию, а в образце с ρ = 0,04 *ом см* — 5 сателлитных линий, связанных с обменным взаимодействием двух, трех и четырех электронов. Отмечается, что

исследование интенсивностей сателлитов открывает путь для изучения образования групп примесных атомов и возникновения примесной зоны. Э. Рашба

33743. **Химия поверхности германия. Часть I. Химические эффекты на $p$— -переходах. Карассо, Стелзер** (The surface chemistry of germanium. Part I. Chemical effects at *pn* junctions. Carasso J. I., Stelzer I.), J. Chem. Soc., 1956, Oct., 3726—3732 (англ.)

Изучалось влияние газовой атмосферы на образование каналов (слои с носителями противоположного знака, чем в объеме) на поверхности Ge-диода с $p-n$-переходом. По характеру зависимости протекающего через диод тока от приложенного напряжения установлено, что адсорбция на поверхности Ge молекул, способных к ионизации с образованием анионов ($NO_2$, $Br_2$, $J_2$), приводит к образованию $p$-каналов; этот эффект, в соответствии с развитыми теоретич. представлениями, тем больше, чем больше потенциал ионизации соответствующих молекул. Адсорбция молекул $H_2O$ не приводит к образованию каналов, но вызывает «ток утечки». Если же эта адсорбция протекает на поверхности Ge с образованными уже каналами (вследствие присутствия на поверхности каких-либо ионов), то наблюдается снижение эффекта образования каналов в результате сольватации и экранирования ионов молекулами $H_2O$. Обратимое удаление $H_2O$ с поверхности приводит к восстановлению каналов (кроме случая $NO_2$). Подобным же образом ведут себя другие полярные молекулы: $SO_2$ и $NH_3$. Ю. Плесков

33744. **Некоторые аналогии между полупроводниками и растворами электролитов. Фуллер** (Some analogies between semiconductors and electrolyte solutions. Fuller C. S.), Rec. Chem. Progr., 1956, **17**, № 2, 75—93 (англ.)

Указано, что между полупроводниками и электролитами существуют некоторые аналогии и что многие явления в полупроводниках можно рассматривать с точки зрения представлений классич. физ. химии. Так, напр., равновесную конц-ию электронов и дырок можно определить из закона действующих масс, а энергию активации — из температурного хода константы равновесия. Примесная проводимость рассматривается как смещение хим. равновесия при введении примеси, проводится аналогия между электролитич. ячейкой и $p-n$-переходами. Рассмотрены также диффузия ионов $Li^+$ в Si, ионное равновесие в системе Li — Si, легированной B с учетом электронов и дырок, спаривание ионов $Li^+$ с $B^-$ в кристаллах Si при низких т-рах и образование ковалентной связи между ними (соединение $LiB^-$) при высокой т-ре. А. Самойлович

33745. **Пять гидридов металлов в качестве легирующих агентов для Si. Салливан, Эйглер** (Five metal hydrides as alloying agents on silicon. Sullivan Miles V., Figler John H.), J. Electrochem. Soc., 1956, **103**, № 4, 318—320 (англ.)

Описано применение гидридов Ta, Nb, V, Ti и Zr в качестве припоев или плавней, обеспечивающих тесный и устойчивый контакт между $p$- и $n$-Si и металлич. электродами. Эти гидриды снимают окисную пленку с поверхности Si и не образуют высоких переходных сопротивлений на контактах. А. Хейнман

33746. **Полупроводниковые свойства органических веществ. Часть 2. Илли, Парфитт** (The semiconductivity of organic substances. Part 2. Eley D. D., Parfitt G. D.), Trans. Faraday Soc., 1955, **51**, № 11, 1529—1539 (англ.)

Измерено сопротивление ряда кристаллич. органич. в-в в вакууме на переменном токе, что исключает влияние контактных сопротивлений. Определена ширина запрещенной зоны $\Delta\varepsilon$ для собственной проводимости полупроводниковых изодибензатрона (0,96 *эв*), α: α-дифенил-β-пикрилгидразила (0,26 *эв*) и фталоцианина, свободного от металла (1,49 *эв*). Тот факт, что твердый свободный радикал имеет такую узкую запрещенную зону, указывает на то, что проводимость в других в-вах в основном обусловлена переходом электрона с самого верхнего заполненного уровня молекулы в ближайшее более высокое энергетич. состояние той же молекулы. Возбужденный π-электрон переходит туннельным эффектом к следующей сопряженной молекуле без каких-либо дополнительных затрат энергии (Часть I см. РЖХим, 1953, 8140). Энергия оптич. перехода вычислена в рамках теории электронного газа для предельных моделей открытой и закрытой сопряженной цепи и представлена в виде кривых зависимости $\Delta\varepsilon$ от числа подвижных π-электронов. Обзор литературных данных показывает, что $\Delta\varepsilon$ большинства в-в лежат между этими двумя кривыми. Предполагается, что подвижность электронов очень низка в изодибензатроне и пикрилгидразиле. Примесная проводимость была обнаружена у фталоцианина при т-ре $\leqslant 150°$. А. Хейнман

33747. **Влияние нагревания в атмосфере инертного газа на свойства полупроводниковых соединений, особенно PbS. Блум, Крёгер** (The influence of heating in an inert gas atmosphere on the properties of a compound semoconductor, with special reference to PbS. Bloem J., Kröger F. A.), Z. phys. Chem. (DDR), 1956, **7**, № 1-2, 15—26 (англ.; рез. нем.)

Исследовано влияние нагревания в вакууме или в токе инертного газа на состав и электрич. свойства полупроводниковых соединений типа $A_xB_y$, в частности PbS. Соединения устойчивы к нагреванию в токе инертного газа, если сумма парц. давлений компонентов соединения, находящихся в газовой фазе в равновесии с твердой фазой, имеет минимум в области устойчивости последней. Поэтому нагревание приводит к такому изменению состава твердой фазы, при котором она находится в равновесии с газовой фазой состава, соответствующего минимуму. Это же наблюдается при нагревании в вакууме, если только стационарное давление вблизи твердой фазы не слишком мало по сравнению с миним. равновесным давлением этой фазы. Эта теория проверена для чистого PbS и с примесями Ag и Bi. Отмечено хорошее согласие с опытом. А. Хейнман

33748. **Структура энергетических зон кремния и германия. Герман** (The electronic energy band structure of silicon and germanium. Herman Frank), Proc. IRE, 1955, 43, № 12, 1703—1732, 1977 (англ.)

Обзор. Рассмотрены зонные структуры идеальных кристаллов, кристаллов Si и Ge и связь между электрич. и оптич. свойствами Si и Ge и их зонной структурой. А. Хейнман

33749. **Коэффициент распределения бора в германии. Бриджерс, Колб** (Distribution coefficient of boron in germanium. Bridgers Henry E., Kolb E. D.), J. Chem. Phys., 1956, **25**, № 4, 648—650 (англ.)

Эффективный коэфф. распределения $k$ примеси между растущим кристаллом и расплавом определен как отношение $C_S/C_L$, где $C_S$ и $C_L$— конц-ии примеси в твердой фазе и расплаве. При малых конц-иях примеси и малых скоростях роста, т. е. в условиях, близких к равновесным, $k$ не зависит от конц-ии и совпадает с равновесным коэфф. распределения $k_э$. Исследована зависимость $k$ от скорости роста монокристаллов Ge с примесью B в методе вытягивания из расплава. Найдено, что $k$ быстро и по экспоненте уменьшается с увеличением скорости роста от рав-

новесного значения 17,4 до 2,2 при скорости роста $10^{-2}$ *см/сек.* Эксперим. кривая совпадает с теоретич., полученной по теории Бертона и др. (РЖХим, 1955, 15880, 15881) для случая, когда $k_0 > 1$.

А. Хейнман

33750. **Растворимость Li в чистом и примесном Si. Данные в пользу образования соединения. Рейсс, Фуллер, Петрушкевич** (Solubility of lithium in doped and undoped silicon, evidence for compound formation. Reiss H., Fuller C. S., Pietruszkiewicz A. J.), J. Chem. Phys., 1956, **25**, № 4, 650—655 (англ.)

Исследована растворимость Li в чистом Si и Si с примесями B в интервале 200—1200°. Установлена ошибочность полученных ранее данных (РЖХим, 1955, 18227). Как при низких, так и при высоких т-рах растворимость Li в Si-B значительно выше, чем в чистом Si. При низкой т-ре это объяснено на основе теории равновесия между электронами и дырками: B как акцептор повышает растворимость донора — Li. При высокой т-ре Si становится собственным полупроводником, равновесие между дырками и электронами перестает влиять на растворимость и такое объяснение не пригодно. Предложен следующий механизм. При низких т-рах ионы $Li^+$ находятся в междуузлиях решетки Si, часть узлов которой занята ионами $B^-$. Между соседними $Li^+$ и $B^-$ существует кулоновское взаимодействие и они образуют только ионные пары. Ковалентные связи не образуются, так как $Li^+$ не может занять положение, удовлетворяющее тетраэдрич. симметрии, необходимой для гибридизации $sp^3$-электронов. При высоких т-рах ионные пáры полностью диссоциированы, кроме того в решетке растворяются Si-вакансии. Ион $Li^+$ занимает вакансию, соседнюю с ионом $B^-$, удовлетворяет теперь тетраэдрич. симметрии и образует с $B^-$ ковалентную связь $Li—B^-$. При достаточной устойчивости соединения $LiB^-$ растворимость Li будет определяться конц-ией атомов B, что согласуется с опытом.

А. Хейнман

33751. **Неомические карборундовые сопротивления. III. Окисление и электростатическая емкость порошка карборунда. Накатогава** (炭化珪素抵抗體に關する研究. 第3報. 炭化珪素粉末の酸化と靜電容量について. 中戸川武), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1954, **57**, № 7, 484—486 (япон.)

Измерена электростатич. емкость конденсатора, заполненного порошком SiC (I), и по ней вычислена толщина окисной пленки на поверхности зерен **I**. Порошок зеленого и черного **I** с зерном 0,105 *мм* прокаливали 1 час на воздухе при 1000, 1100, 1200 и 1300°. Толщина окисной пленки у зеленого и черного **I** одинакова и равна у непрокаленного порошка $3 \cdot 10^{-7}$ *см*, а у прокаленного при 1300° $3{,}4—4{,}5 \cdot 10^{-5}$ *см*. Сообщение II см. РЖХим, 1956, 53799.

С. Глебов

33752. **Ширина запрещенной зоны и электропроводность гексагональной $GeO_2$. Папазян** (Energy gap and electrical conductance of hexagonal germanium dioxide. Paparian Harold A.), J. Appl. Phys., 1956, **27**, № 10, 1253—1254 (англ.)

Монокристаллы $GeO_2$ получали сублимацией порошка $GeO_2$ в эвакуированной трубке. Кристаллы растут в холодном конце трубки вдоль оси *C*. Они бесцветны, весьма прозрачны и имеют хорошо выраженную гексагон. структуру. Ширина запрещенной зоны, определенная по положению длинноволнового края оптич. поглощения (2230 A), равна 5,54 *эв*. Верхняя граница сопротивления спеченных таблеток при 400° равна $5 \cdot 10^{-10}$ *ом*$^{-1}$ *см*$^{-1}$.

А. Хейнман

33753. **Структура энергетических зон алмазов. Брофи** (Electronic band structure of diamonds. Brophy James J.), Physica, 1956, **22**, № 3, 156—158 (англ.)

Обзор. Библ. 35 назв.

А. Хейнман

33754. **Связь электропроводности органических изоляторов, льда и протеинов с миграцией энергии. Риль** (Elektrische Leitfähigkeit von organischen Isolatoren, Eis und Proteinen im Zusammenhang mit der Energiewanderung. Riehl N.), Naturwissenschaften, 1956, **43**, № 7, 145—152 (нем.)

Исследована электропроводность *K* антрацена, парафина, полистирола и монокристаллов нафталина в полях $\sim 10^3—10^5$ *в/см* при т-рах 20—75°. Установлено следующее: 1) $K = K_0 \exp[-B/kT]$, где *B* для всех в-в очень мала (<1 *эв*), а $K < 10^{-15}$ *ом*$^{-1}$*см*$^{-1}$; 2) *K* растет с увеличением напряженности поля, что не связано с ударной ионизацией; 3) *B* не зависит от напряженности поля; 4) носителями тока являются не примеси, а ионизованные молекулы основного в-ва. Автор предполагает, что за счет обычной термич. ионизации возникают короткоживущие «ионные пáры», состоящие из двух соседних молекул, из которых одна отдала электрон (или протон) другой молекуле. Обычно обе молекулы пары быстро возвращаются в исходное нейтр. состояние, если только заряды не переходят на соседние молекулы. В этом случае молекула оказывается полностью ионизованной и образуется два свободных «стабильных» иона, дающих вклад в *K*. Энергия образования «ионной пары» $B'$ значительно меньше полной энергии ионизации, равной $B' + B''$, где $B''$ — энергия полного разделения ионов ионной пары. Для нафталина $B' = 0{,}7$ *эв*, $B'' = 1{,}3$ *эв*. Эксперим. значение *B* равно $B'$, а не $B''$. Сильное поле уменьшает $B''$, но не $B'$, что приводит к росту *K*. Носителями заряда в исследованных в-вах являются электроны. Из эксперим. данных по *K* льда и по конц-ии ионов $H_3O^+$, оцененной термодинамически, рассчитана подвижность протонов, которая оказывается того же порядка, что и подвижность протонов в воде, тогда как энергия активации для перескока протона (или для ориентировки соответствующей молекулы) во льду в 6 раз больше, чем в воде (12 и 2 *ккал/моль*). Автор предполагает наличие во льду цепочек из ассоциированных ориентированных молекул воды. Протон может мигрировать вдоль такой цепочки «эстафетным» образом без преодоления больших барьеров, т. е. без переориентировки молекул воды. Вероятность образования такой цепочки пропорциональна $\exp(-12$ *ккал/моль/RT*$)$. Процессы миграции зарядов и энергии в протеинах, возможно, сходны с процессом прохождения протона по цепочке из одинаково ориентированных водородных мостиков. Из температурного хода *K* в чистой желатине с небольшим содержанием воды, описываемого ур-нием $C\exp(-B/kT)$, где $B \approx 21$ *ккал/моль*, сделан вывод, что протоны перемещаются по цепочкам из молекул воды, иммобилизуемой протеином.

Ю. Готлиб

33755. **Сравнение поверхностной и объемной фотопроводимости в кристаллах сульфида кадмия. Бьюб** (Comparison of surface-excited and volume-excited photoconduction in cadmium sulfide crystals. Bube Richard H.), Phys. Rev., 1956, **101**, № 6, 1668—1676 (англ.)

Измерена спектральная зависимость фотопроводимости $\sigma_ф$ большого числа образцов CdS. Фототок максимален вблизи края полосы поглощения, т. е. для тех длин волн, которые проникают глубоко в кристалл (объемная $\sigma$ ). Фототок значительно меньше в случае сильно поглощаемых коротких волн, вызывающих поверхностную $\sigma_ф$. Сделан вывод, что время жизни фотоэлектронов вблизи поверхности меньше, чем в объеме. Об этом же говорят измерения времен спадания поверхностного и объемного фототоков (по-

сле прекращения освещения): первое всегда меньше второго. Нагревание образцов в сухом He увеличивает, а впуск воздуха (особенно влажного) уменьшает поверхностный фототок. Результаты объясняются бо́льшей конц-ией центров рекомбинации вблизи поверхности по сравнению с объемом, что обусловлено адсорбцией влажного воздуха на поверхности образца. Результаты согласуются с данными по низкотемпературной фотостимуляции фосфора CdS-Ag.

И. Коган

**33756. О сопротивлении очень тонких металлических пленок. Дармуа** (Sur la résistivité des films métalliques très minces. Darmois Geneviève), C. r. Acad. sci., 1956, **243**, № 3, 241—243 (франц.)

Получено выражение для электросопротивления тонкой металлич. пленки на основе следующей модели: пленка состоит из отдельных зерен, между которыми находится двумерный электронный газ.

Ш. Коган

**33757. Теплопроводность и электропроводность лития при низких температурах. Розенберг** (The thermal and electrical conductivity of lithium at low temperatures. Rosenberg H. M.), Philos. Mag., 1956, **1**, № 8, 738—746 (англ.)

Теплопроводность и электропроводность двух образцов Li измерены в интервале 2—90° K. При самых низких т-рах идеальное электросопротивление изменяется пропорционально $T^{3,5}$, а составляющая электронного сопротивления, обусловленная рассеянием на колебаниях решетки, равна $1{,}8 \cdot 10^{-4} T^2$. Результаты обсуждаются в свете существующих теорий.

А. Хейнман

**33758. Фотоэлектрические явления в красителях. Вартанян А. Т.**, Сб., посвящ. памяти акад. П. П. Лазарева. М., АН СССР, 1956, 30—50

Обзор. Подробно изложены работы П. П. Лазарева и ленинградской школы. Библ. 40 назв.

Ш. Коган

**33759. Термоэлектродвижущая сила порошкообразной окиси меди. Перро, Пери, Робер, Тортоза, Соз** (Sur un effet thermoélectrique présenté par de l'oxyde cuivrique en poudre. Perrot Marcel, Peri Georges, Robert Jean, Tortosa Jean, Sauze André), C. r. Acad. sci., **1956**, **242**, № 21, 2519—2522 (франц.)

Измерена термо-э. д. с. $E$ ячейки Cu — CuO — Cu при разностях т-р Cu-электродов до 350° и т-ре более нагретого электрода до 600 °. Толщина слоя порошка CuO изменялась от 0,05 до 0,5 *мм*. При т-ре холодного электрода 53° и горячего 335° для слоя толщиной 0,5 *мм* $E \approx 200$ *мв*. Сила тока во внешней цепи с сопротивлением, равным внутреннему сопротивлению ячейки (0,13 *ом*), у слоя толщиной 0,05 *мм* при разности т-р 298° равна 415 *ма/см²*, а $E = 108$ *мв*, т. е. полезная мощность равна 22 *мв/см²*.

А. Хейнман

**33760. Комплексы в угле. Схёйер** (Complexes in coal. Schuyer J.), Recueil trav. chim., 1956, **75**, № 6, 878—884 (англ.)

Предложен механизм перехода зарядов между элементарными пластинками (П) антрацита, причем П могут быть как донорами, так и акцепторами электронов, что объясняет полупроводниковые свойства антрацита. Предложена схема проводимости, где электрону необходима энергия активации только для перехода от одной П к другой в направлении, перпендикулярном к плоскости П. Поэтому энергетич. барьер не зависит от направления тока. Измерения подтверждают переход заряда при термич. и оптич. возбуждении. В соответствии с развитой ранее теорией (РЖХим, 1954, 37360) инкремент мол. рефракции должен зависеть от числа П, между которыми происходит переход заряда. Сделан вывод, что комплексы, содержащие П, между которыми происходит переход заряда, преобладают в углях с содержанием >90% C (антрацит) и что эти комплексы содержат в среднем 2—3 П, в согласии с рентгеноструктурными данными. Сильное поглощение света углем объяснено тем, что в комплексах молекулы параллельны, но не обнаруживают ориентации, подобной слоям графита. Поэтому комплексы образуют дефектные кристаллич области. Автор заключает, что нет существенной разницы между рассмотренным типом комплексообразования и мол. ассоциацией. Комплексы носят статистич. характер и не являются идеальными кристаллами, однако их термич. устойчивость (энергия связи) может быть больше, чем для насыщ. связи C — C.

Е. Шусторович

**33761. Диэлектрическая дисперсия алланита. Часть 1. Какитани** (The dielectric dispersion of allanite. Part 1. Kakitani Satoru), J. Inst. Polytechn. Osaka City Univ., 1954, **G1**, № 1, 9—17 (англ.)

С целью выяснения механизма диэлектрич. дисперсии измерены диэлектрич. проницаемость $\varepsilon$ и тангенс угла диэлектрич. потерь $\operatorname{tg}\delta$ аланита на частотах $\nu$ 50 *кгц* — 20 *Мгц* при 20° и при 40—940° и на $\nu$ 1 *Мгц* при 40—940°. В 1-м случае $\operatorname{tg}\delta$ не имеет максимума и быстро уменьшается с ростом $\nu$, тогда как $\varepsilon$ уменьшается медленно. Во 2-м случае $\operatorname{tg}\delta$ имеет максимум при 465°, а $\varepsilon$ быстро растет между 400 и 520°. Аналогичные явления наблюдаются и на $\nu$ 3 *Мгц* и 0,3 *Мгц*. С увеличением $\nu$ максимум $\operatorname{tg}\delta$ смещается в сторону больших $T$. Полученные результаты качественно согласуются с теорией Дебая. Из положений максимумов $\operatorname{tg}\delta$ вычислена свободная энергия активации релаксации, энтропия, время релаксации и теплота активации. Так как вычисленная теплота активации весьма велика (30 *ккал/моль*), то сделано предположение, что дисперсия обусловлена не диполями, а диффузией ионов.

И. Эльцин

**33762. Диэлектрические аномалии сульфата аммония. Кутюр, Ле-Монтанье, Ле-Бо, Ле-Траон** (Anomalies diélectriques du sulfate d'ammonium. Couture Lucienne, m-me, Le Montagner Serge, Le Bot Jean, Le Traon André), C. R. Acad. sci., 1956, **242**, № 14, 1804—1806 (франц.)

Исследована зависимость диэлектрич. проницаемости $\varepsilon'$ и потерь $\varepsilon''$ от т-ры в интервале 210—250° K на частоте $\nu$ $25 \cdot 10^3$ *Мгц* для монокристалла $(NH_4)_2SO_4$, претерпевающего фазовый переход при 224° K. При медленном нагревании наблюдается острый максимум $\varepsilon''$ и скачок $\varepsilon'$ при 224° K. Переход происходит в интервале не $> 0{,}3°$ и четко наблюдается лишь при измерении $\varepsilon'$ и $\varepsilon''$ вдоль оси $0x$. При медленном охлаждении кривая охлаждения совпадает с кривой нагревания. При быстром охлаждении т-ра перехода понижается на 20—40°. На низких $\nu$ $\varepsilon'$ в точке перехода резко падает при нагревании. Результаты объясняются тем, что в фазе II ($< 224°$ K) ионы $NH_4^+$ более упорядочены, чем в фазе I, устойчивой при т-ре $> 224°$ K. Поэтому энергия активации релаксации в фазе II больше, чем в фазе I, и при данной $\nu$ крит. т-ра $T_{cII} < T_{cI}$. Отсутствие максимума $\varepsilon''$ фаз I и II объясняется тем, что $T_{cII}$ лежит в области устойчивости фазы I и наоборот. Поэтому для обнаружения максимума $\varepsilon''$ фаз II и I следует измерять соответственно на низких и высоких $\nu$.

А. Хейнман

**33763. Высокочастотное поглощение в сверхпроводниках. Баккингем** (Very high frequency absorption in superconductors. Buckingham M. J.), Phys. Rev., 1956, **101**, № 4, 1431—1432 (англ.)

Показано, что наличие щели в энергетич. спектре сверхпроводника приводит к тому, что т-ра, при кото-

рой микроволновое поглощение становится равным поглощению в нормальном состоянии, отличается (в меньшую сторону) от крит. т-ры сверхпроводимости. Полученный результат согласуется с эксперим. данными (РЖХим, 1956, 74234). Т. Бирштейн

33764. **Замедленные поляризационные явления в кристаллах. $BaTiO_3$. Уидер** (Retarded polarization phenomena in $BaTiO_3$ crystals. Wieder H. H.), J. Appl. Phys., 1956, **27**, № 4, 413—416 (англ.)

33765. **Контактная разность потенциалов золото — сульфид кадмия. Василев В. Ст.,** Докл. Болгар. АН, 1956, **9**, № 1, 1—4 (рез. франц.)

Исследовано изменение контактной разности потенциалов Au—CdS (сублимированной в вакууме $(2-5)\cdot10^{-4}$ *мм* рт. ст.) во времени. В сухом воздухе лаборатории работа выхода CdS за месяц изменилась от 5 до 4,4 *эв*. При освещении и повышении влажности до 100% работа выхода не изменяется. А. Хейнман

33766. **Теория изотермических гальвано- и термомагнитных явлений в полупроводниках. Басс Ф. Г., Цидильковский И. М.,** Ж. эксперим. и теор. физики, 1956, **31**, № 4, 672—683 (рез. англ.)

33767. **Магнитная восприимчивость металлического натрия. Бауэрс** (Magnetic susceptibility of sodium metal. Bowers Raymond), Phys. Rev., 1955, **100**, № 4, 1141—1144 (англ.)

Полная восприимчивость металлич. Na измерялась от комнатной т-ры до 55° K. Уд. восприимчивость $\chi$ при комнатной т-ре равна $(0,7 \pm 0,03)\cdot10^{-6}$. В результате проведенного анализа найдено, что $\chi$, обусловленная орбитальным движением электронов проводимости, намного меньше $\chi$, полученной из ф-лы Ландау — Пайерлса. Значение $\chi$ уменьшается на 4,5% между комнатной т-рой и 55° K. Аномалия восприимчивости между 77 и 55° K не обнаружена. Л. Винокурова

33768. **Магнитные свойства некоторых ортоферритов и цианидов при низких температурах. Бозорт, Вильямс, Уолш** (Magnetic properties of some orthoferrites and cyanides at low temperatures. Bozorth R. M., Williams H. J., Walsh Dorothy E.), Phys. Rev., 1956, **103**, № 3, 572—578 (англ.)

Магнитные свойства некоторых ортоферритов редкоземельных элементов и родственных соединений и некоторых цианидов группы Fe исследовались в интервале т-р от комнатной т-ры до 1,3° K. Соединения $GdVO_3$, $GdFeO_3$ и $ErFeO_3$ антиферромагнитны с точками Неэля 7,5; 2,5 и 4,5° K соответственно. Отмечено упорядочение ионов Gd и Er при низких т-рах. Ферромагнитные моменты $NdFeO_3$, $SmFeO_3$, $YFeO_3$, $NdVO_3$, $PrVO_3$ и $SmVO_3$ быстро увеличиваются при понижении т-ры ниже $\sim 15°$ K. $GdTiO_3$ ферромагнитен с моментом, равным 0,54 $\mu_B$ на молекулу. Многие из цианидов типа $A(BC_6N_6)$ являются ферромагнетиками с магнитными моментами от 1 до 4 $\mu_B$ на молекулу и точками Кюри от 3 до 50° K. Описана аппаратура и методика измерений. Резюме авторов

33769. **О магнитных свойствах интерметаллических фаз типа NaTl. Клемм, Фрикке** (Über das magnetische Verhalten der intermetallischen Phasen vom NaTl-Typ. Klemm W., Fricke H.), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1955, **282**, № 1-6, 162—168 (нем.)

Измерена магнитная восприимчивость NaIn, NaTl, LiAl, LiIn, LiZn и LiCd в интервале т-р 293—90° K. Установлено, что эти сплавы диамагнитны или слабо парамагнитны. Результат, полученный для NaTl ($\chi_M = -116\cdot10^{-6}$), не противоречит представлениям Цинтля (Zintl E., Dullenkopf W., Z. phys. Chem., 1932, **B16**, 195), согласно которым ионы $Tl^-$ образуют решетку типа алмаза. Предсказанный Цинтлем парамагнетизм LiZn и LiCd (Zintl E., Woltersdorf G., Z. Electrochem. angew. phys. Chem., 1935, **41**, 876) не подтверждается опытом. Э. Нагаев

33770. **Антиферромагнитный переход в феррите цинка. Хастингс, Корлисс** (An antiferromagnetic transition in zincferrite. Hastings J. M., Corliss L. M.), Phys. Rev., 1956, **102**, № 6, 1460—1463 (англ.)

Получены нейтронограммы феррита Zn в интервале 2,7—300° K. Данные показывают, что соединение претерпевает переход из парамагнитного состояния в антиферромагнитное вблизи 9° K. Линии сверхрешетки, наблюдаемые ниже этой т-ры, могут быть отнесены к куб. элементарной ячейке, ребра которой являются удвоенными ребрами хим. ячейки. Предложена антиферромагнитная модель феррита Zn, дающая качеств. согласие между наблюденными и вычисленными интенсивностями линий. Резюме авторов

33771. **Коллективный электронный ферромагнетизм и парамагнетизм сплавов кобальта. Ватанабэ** (Collective electron ferromagnetism and the paramagnetism of cobalt alloys. Watanabe Hiroshi), Sci. Repts Res. Insts Tohoku Univ., 1954, **A6**, № 4, 343—374 (англ.)

Исследована парамагнитная восприимчивость некоторых сплавов Co выше т-ры Кюри. Данные интерпретированы на основе теории коллективного электронного ферромагнетизма (J. Phys. Soc. Japan, 1949, **3**, 12, 317; Wohlfarth E. P., Proc. Roy. Soc., 1949, **A195**, 434; Philos. Mag., 1949, **40**, 1095; 1951, **42**, 374). Изучено также влияние полиморфного превращения на восприимчивость и предложен некоторый пересмотр фазовых диаграмм. Резюме автора

33772. **Взаимодействие электронов проводимости с ядерными магнитными моментами в металлическом натрии. Кельдос, Кон** (Interaction of conduction electrons and nuclear magnetic moments in metallic sodium. Kjeldaas T., Jr, Kohn W.), Phys. Rev., 1956, **101**, № 1, 66—67 (англ.)

Вычислены плотность вероятности ($P_A$) пребывания валентного электрона свободного атома Na вблизи его ядра. Вариационным методом вычислена также аналогичная величина ($P_F$) для электронов проводимости в металлич. Na. Отношение $P_F / P_A = 0,81$; это дает возможность с помощью новейших измерений смещения Найта найти величину уд. чисто парамагнитной восприимчивости Na. Последняя равна $0,82\cdot10^{-6}$, что хорошо согласуется с теоретич. значением (РЖХим, 1956, 35167), но на $\sim 12\%$ меньше лучшего эксперим. значения. Авторы заключают, что либо вычисленное $P_F / P_A$ слишком велико, либо теория смещения Найта нуждается в улучшении. Ш. Коган

33773. **О магнитной анизотропии $NiO\cdot Fe_2O_3$ и $CoO\cdot Fe_2O_3$. Цунoя** ($NiO\cdot Fe_2O_3$及び$CoO\cdot Fe_2O_3$の磁氣的異方性に就て. 津屋昇), 物性論研究, Буссэйрон кэнкю, 1955, № 88, 28—34 (япон.)

33774. **О магнитной анизотропии $NiO\cdot Fe_2O_3$. II. Цуноя** ($NiO\cdot Fe_2O_2$. の磁氣異方性に就て II. 津屋昇), 物性論研究, Буссэйрон кэнкю, 1955, № 88, 35—37 (япон.)

33775. **Нейтронографическое исследование магнитных свойств ряда соединений $[(1-x)La, xCa]MnO_3$ со структурой перовскита. Уоллан, Кёлер** (Neutron diffraction study of the magnetic properties of the series of perovskite-type compounds $[(1-x)La, xCa]MnO_3$. Wollan E. O., Koehler W. C.), Phys. Rev., 1955, **100**, № 2, 545—563 (англ.)

Магнитные свойства твердых р-ров $[(1-x)La, xCa]MnO_3$. ферромагнитных при комнатной т-ре,

исследовались с применением нейтронографич. метода, а также рентгенографич. метода и путем изучения магнитного насыщения образцов. Описан нейтронный спектрограф, позволяющий получать нейтронограммы при низких т-рах с одновременным наложением на образец значительного магнитного поля. Установлено, что исходные компоненты $La^{3}+Mn^{3}+O_3$ и $Ca^{2}+Mn^{4}+O_3$ обладают различными антиферромагнитными (АФМ) структурами: структура I из них отнесена к *A*-типу (решетка состоит из слоев ионов Mn с ферромагнитно расположенными магнитными моментами (ММ), но в соседних слоях ориентация ММ взаимнопротивоположная; только 1 период *c* магнитной ячейки удвоен по сравнению с атомной, ММ расположены в плоскости XOY); структура II компонента отнесена к G-типу (каждый ММ окружен шестью ММ, ориентированными антипараллельно; структура может быть представлена двумя ферромагнитными (ФМ) куб. гранецентр. решетками, вставленными антипараллельно одна в другую; все 3 периода такой решетки удвоены по сравнению с атомной). III простой тип АФМ структуры (тип C) найден у соединения с $x=0{,}8$ (ММ ориентированы ферромагнитно в слоях, параллельных (110), в соседних слоях ориентация антипараллельная; ММ направлены вдоль оси *z*; периоды *a* и *b* магнитной ячейки удвоены по сравнению с атомной). На основании ряда эксперим. данных и теоретич. предположений для соединений с $0{,}5 < x < 1$ предполагается еще целый ряд более сложных АФМ структур, относимых к *B*-, *D*-, *E*- и *F*-типам, последние в некоторых случаях могут быть представлены когерентной «смесью» областей с простой магнитной структурой. Обсуждаются вопросы, связанные с упорядочением ионов $Mn^{3+}$ и $Mn^{4+}$. Для ФМ образцов было установлено, что в областях $0 < x < 0{,}35$ и $0{,}35 < x < 0{,}50$ они состоят из некогерентной «смеси» ФМ и АФМ областей; при $x \approx 0{,}35$ образцы являются чисто ФМ, что подтверждает предположения, сделанные на основании магнитных измерений. Были получены также данные по магнитному насыщению образцов в зависимости от состава и ВН-кривые. На основании изучения зависимости интенсивности рефлексов от т-ры определены для различных образцов т-ры Кюри и Нееля. Проведено рентгенографич. исследование образцов при комнатной т-ре: до конц-ии $Mn^{4+}$ 25% ячейка монокл. или ромбич. с $a_1 = a_3$; искажение уменьшается с увеличением конц-ии $Mn^{4+}$, при $Mn^{4+} > 25\%$ ячейка куб. и ее период уменьшается вплоть до 100% $Mn^{4+}$. Проведено исследование кристаллографич. искажений в зависимости от состава и т-ры. Предполагается связь между этими искажениями и магнитной структурой. Делается попытка связать ту или иную магнитную структуру образцов системы с наличием ионов $Mn^{3+}$ и $Mn^{4+}$, их упорядочением и взаимодействием между ними. Р. Озеров

**33776. Парамагнитное резонансное поглощение $Mn^{2+}$ в монокристаллах $CaCO_3$. Мак-Коннелл** (Paramagnetic resonance absorption of $Mn^{2+}$ in single crystals of $CaCO_3$. McConnell Harden M.), J. Chem. Phys., 1956, **24**, № 4, 904—905 (англ.)

Ионы $Mn^{2+}$, замещающие ионы $Ca^{2+}$ в $CaCO_3$ (I), дают парамагнитный резонанс. Если симметрия электрич. поля кристалла осевая, то спектр должен состоять из 30 линий. Однако при некоторых ориентациях монокристалла I часть этих линий испытывает дополнительное расщепление (РЖХим, 1955, 51396). Автор объясняет это тем, что на осевое поле кристалла накладывается слабое поле куб. симметрии. Из кристаллич. структуры следует, что куб. оси для двух ионов, имеющихся в элементарной ячейке I, не совпадают друг с другом. Поэтому возникают 2 серии энергетич. уровней, что ведет к увеличению числа линий в спектре. Определена зависимость дополнительных расщеплений от углов между различными характеристич. направлениями в кристалле и постоянным магнитным полем. Л. Шекун

**33777. Электронный спиновый резонанс в металлах и металл-аммиачных растворах. Леви** (Electron spin resonance in metals and metal-ammonia solutions. Levy R. A.), Phys. Rev., 1956, **102**, № 1, 31—37 (англ.)

Проведены измерения электронного спинового резонанса на частоте 300 *Мгц* в замороженных и жидких металл-аммиачных р-рах и в жидких металлах. Опыты с замороженными р-рами показали, что металл в них выделяется в виде частиц малого размера. Этот результат подтверждается опытами по ядерному резонансу. Замороженные р-ры использованы в качестве удобного источника частиц малого размера и проведены наблюдения времен релаксации в Na, Li, K и Cs. Наблюден резонанс в жидких аммиачных р-рах Li, Na, K, Rb, Cs и Ca, а также в р-ре Li в метиламине. Полученные данные согласуются с теоретич. моделью (Kraus C. A. The properties of electrically conducting systems. New York, Chemical Catalog Co., 1922; Ogg R. A., J. Chem. Phys., 1946, **14**, 114, 295; РЖХим, 1954, 26828). Резонанс в массивном металле наблюдался в Li и Na выше т-р плавления. Результаты для Na подтверждают теорию релаксации Эллиотта (РЖХим, 1956, 9131, 50064), а результаты для Na указывают на наличие зависимости времени релаксации от уд. сопротивления. В массивных K, Rb и Cs, нагретых выше т-р плавления, резонанс не наблюден. Резюме автора

**33778. Тонкая структура парамагнитного спектра $Cr^{3+}$ в монокристалле рубина. Гьюсик** (Paramagnetic fine structure spectrum of $Cr^{3+}$ in a single ruby crystal. Geusic J. E.), Phys. Rev., 1956, **102**, № 5, 1252—1253 (англ.)

Изучалась тонкая структура электронного парамагнитного резонанса иона $Cr^{3+}$ в рубине на частоте 9309 *Мгц* при комнатной т-ре. Использовался естественный монокристалл с 1% Cr и искусств. с 2% Cr. Спектры обоих образцов довольно хорошо совпадают друг с другом. Из кристаллографич. данных известно, что симметрия окружения иона $Cr^{3+}$ в рубине тригональная, поэтому спектры интерпретировались с помощью спинового гамильтониана с осевой симметрией. Найдено, что $g_{||} = 2{,}003 \pm 0{,}006$ и $g_{\perp} = 2{,}00 \pm 0{,}02$, а начальное расщепление основного дублета $Cr^{3+}$ $0{,}286 \pm \pm 0{,}002$ *см*$^{-1}$. Наблюдался резонанс в нулевом магнитном поле на частоте 11 593 *Мгц*, что также дало для начального расщепления 0,386 *см*$^{-1}$. Ширина кривых в естественном рубине 45—70 *гс*. При некоторых ориентациях монокристалла положения спектральных линий, вычисленные с помощью спинового гамильтониана с указанными значениями констант, отличаются от эксперим. положений на величины, превышающие ошибки опыта. Автор полагает, что совпадение улучшится, если включить в спиновый гамильтониан члены высшего порядка, содержащие четвертые степени компонент спина. Л. Шекун

**33779. О резонансе лития в моногидрате сульфата лития $Li_2SO_4 \cdot H_2O$. Мураками, Хирахара** (On the lithium resonance in lithium sulfate monohydrate $Li_2SO_4 \cdot H_2O$. Murakami Miyuki, Hirahara Eiji), J. Phys. Soc. Japan, 1956, **11**, № 5, 607—608 (англ.)

При вращении кристалла $Li_2SO_4 \cdot H_2O$ вокруг оси, перпендикулярной к плоскости *bc* кристалла, обнаружены 5 линий ядерного резонанса на ядрах Li ($I = 3/2$). Ранее в тех же условиях были наблюдены 3 резонансные линии (Pound R. V., Phys. Rev., 1950, **79**, 685). Авторы считают, что 2 дополнительные линии

обусловлены квадрупольным взаимодействием ядер Li с электрич. полем сильно поляризованной молекулы $H_2O$, расположенной близко от ядра Li. К. Валиев

**33780. Влияние сверхобмена на ядерный магнитный резонанс в $MnF_2$. Шулман, Джаккарино** (Effects of superexchange on the nuclear magnetic resonance of $MnF_2$. Schulman R. G., Jaccarino V.), Phys. Rev., 1956, **103**, № 4, 1126—1127 (англ.)

В монокристале $MnF_2$ при 77, 195 и 310° K изучен магнитный резонанс ядер $F^{19}$ ($I = 1/2$). Резонансное поле $H$ отличается от ожидаемого значения $h\nu/\gamma\beta_N$ ($\gamma$ — гиромагнитное отношение для ядра); разность $\Delta H$ возрастает пропорционально внешнему полю $H_0$ и превышает вычисленное парамагнитное смещение (среднее магнитное поле, создаваемое ориентированными внешним полем парамагнитными ионами $Mn^{2+}$ на ядрах F) в $\sim$ 30 раз. Изменение $\Delta H$ с т-рой приближенно соответствует температурной зависимости парамагнитного смещения. Опыты проведены в условиях, когда поле $H_0$ было перпендикулярно оси $b$ кристалла. Наблюденное большое смещение $\Delta H$ авторы объясняют частичным переходом электрона из замкнутой оболочки F к иону $Mn^{2+}$; тогда ядро $F^{19}$ оказывается в сильном магнитном поле собственного электрона. Допуская, что $s$-электрон фтора 2,5% времени находится в неспаренном состоянии, авторы объясняют измеренные значения $\Delta H$. Переход электрона из замкнутой оболочки иона принято называть сверхобменным взаимодействием; как видно, ядерный резонанс позволяет непосредственно измерять величину сверхобменного взаимодействия. К. Валиев

**33781. Исследования ионных кристаллов, содержащих дефекты, с помощью ядерного магнитного резонанса. Риф** (Nuclear magnetic resonance studies of imperfect ionic crystals. Reif F.), Phys. Rev., 1955, **100**, № 6, 1597—1606 (англ.)

С помощью магнитного резонанса ядер $Br^{79}$ и $Br^{81}$ исследованы дефекты решетки в поликристаллич. образцах AgBr с различным содержанием примеси $CdBr_2$ и при различных т-рах (т. е. с различным числом дефектов термич. происхождения). Вблизи дефектов решетки (вакантных узлов, междуузельных ионов, ионов примеси) электрич. поля, в которых находятся ядра Br, уже не обладают куб. симметрией. Так как эти ядра обладают значительным квадрупольным моментом, то наличие дефектов влияет на форму линии резонанса. Даже в самых чистых образцах наблюдалась только 1 линия (не удавалось отделить сателлитов). Это указывает на то, что даже в этих образцах конц-ия дефектов значительна. Квадрупольное взаимодействие ядер Br с быстро движущимися катионными вакансиями приводит к уменьшению времени релаксации $T_1$ и уширению резонансной линии. Минимум $T_1$, наблюденный при 273° K, связан, по-видимому, именно с этим эффектом. Полученные результаты указывают также на то, что ионы $Cd^{2+}$ и соответствующие катионные вакансии располагаются в решетке не беспорядочно, а образуют парные комплексы. Исследованы образцы NaCl с примесью $CdCl_2$. Вследствие малости квадрупольного момента ядра Na квадрупольные взаимодействия значительной роли здесь не играют. С увеличением т-ры ширина линии уменьшается вследствие движения ионов $Na^+$ в решетке. Найдена частота прыжков катионной вакансии в зависимости от т-ры, а по этой зависимости — энергия активации для диффузии $Na^+$, равная 0,66 *эв*. Ш. Коган

**33782. Изучение спектра ядерного резонансного поглощения $Al^{27}$ в монокристалле эвклаза. Идс** (An investigation of the nuclear resonance adsorption spectrum of $Al^{27}$ in a single crystal of euclase. Eades R. G.), Canad. J. Phys., 1955, **33**, № 6, 286—297 (англ.)

Изучен спектр ядерного магнитного резонанса в монокристалле $HBeAlSiO_5$ (эвклаз) при различных положениях кристалла в магнитном поле 7000 *гс*. Ядра $Al^{27}$ могут занимать 2 различных положения в кристаллич. решетке, отличающихся одно от другого ориентацией главной оси тензора градиента электрич. поля. Абс. значение константы квадрупольной связи для обеих групп получено равным 5173 ± 10 *кгц* и параметр аксиальной асимметрии тензора градиента электрич. поля в обоих положениях 0,698 ± 0,009. Два положения главной оси являются взаимными отражениями в плоскости (010), что не противоречит принятым представлениям о симметрии кристаллич. решетки. Теоретически рассчитан спектр $Al^{27}$ в кристалле эвклаза для магнитных полей 0—2000 *гс*. Из резюме автора

**33783. Времена релаксации $T_1$ и $T_2$ в антраците. Гарифьянов Н. С., Козырев Б. М.**, Ж. эксперим. и теор. физики, 1956, **30**, № 6, 1160

Время электронной спин-решеточной релаксации $T_1$ определялось методом насыщения парамагнитного резонанса, время $T_2$ — по ширине линии. При комнатной т-ре для кузбасского антрацита $T_2 = 1{,}14 \cdot 10^{-7}$ сек., $T_1 = 1{,}2 \cdot 10^{-7}$ сек. Этот результат ($T_1 = T_2$) подтверждает наличие сильного обмена в антраците. При т-ре жидкого воздуха $T_1$ больше, чем при комнатной т-ре. Это согласуется с представлением о том, что парамагнетизм антрацита обусловлен свободными радикалами. Л. Шекун

**33784. Рост кристаллов сахарозы. Пауэрс** (Growth of sucrose crystals. Powers H. E. C.), Nature, 1956, **178**, № 4525, 139—140 (англ.)

Приводятся некоторые результаты наблюдений над ростом кристаллов сахарозы. Установлено, что при комнатной т-ре и пересыщении 1,05—1,3 вдоль граней растущих кристаллов распространяются слои, более совершенные на гранях (100), (101), (001) и многообразные и многочисленные на притупляющих гранях, напр., (110). Спиральный рост не обнаружен. Электронномикроскопически обнаружено мозаичное строение поверхности спайности; отмечается, что о наличии нарушений в решетке свидетельствуют также диффузные рефлексы на рентгенограмме. Изучены жидкие включения и рассмотрена возможность уменьшения их кол-ва. При росте кристаллов из покоящегося агарового геля слоев роста не наблюдалось; при этом образовывались многочисленные независимые центры роста, ограниченные рациональными гранями. Предполагается, что отсутствие движения р-ра является существенным. Исследована зависимость скорости образования зародышей на поверхности большого монокристалла от скорости вращения его в р-ре заданного пересыщения. При достаточно большой скорости вращения наблюдается образование зародышей даже в насыщ. р-ре. Предполагается, что сильное движение р-ра способствует образованию сгущений молекул сахара и повышает вероятность образования реального зародыша. Н. Глики

**33785. О замерзании воды. II. Образование дисковидных кристаллов. Аракава** (Studies on the freezing of water. II. Formation of disc crystals. Arakawa Kiyoshi), J. Fac. Sci. Hokkaido Univ. 1954, Ser, 2, 4, № 5, 311—339 (англ.)

Часть 1 см. J. Fac. Sci. Hokkaido Univ., 1952, Ser. 2, 4, 201

**33786. Об особенностях роста кристаллов закиси меди при высокой температуре. Андриевский А. И., Мищенко М. Т.**, Докл. Львовск. политехн. ин-та, 1955, **1**, № 2, 38—42

См. РЖХим, 1956, 64386

**33787. Образование винтовых дислокаций в процессе роста кристалла. Леммлейн Г. Г., Дукова Е. Д.**, Кристаллография, 1956, **1**, № 3, 351—355

Исследован рост из газовой фазы тончайших кристалликов *n*-толуидина и нафталина и прослежен механизм образования шва скелетного роста, находящегося в центре спирали и представляющего собой винтовую дислокацию (ВД), имеющую выход на поверхность кристалла. Процесс постепенного смыкания ветвей одного и того же дендритного кристалла и образования во входящем углу между ветвями ВД, становящейся центром спирального роста, подробно описан и закинематографирован (× 200, интервалы между кадрами 1 и 3 сек.). Отмечается, что механизм зарастания входящего угла дендритного кристалла и последующее образование полой щели аналогичны механизму образования включений при дендритном залечивании трещины в кристалле. На основании описанного механизма образования спиралей на гранях кристалла объясняется причина появления на одном и том же кристалле спиралей противоположных знаков. Указывается, что ВД образуется лишь в том случае, если зарастание входящего угла дендритного кристалла сопровождается образованием полости и ступеньки. Предполагается, что механизм происхождения ВД в начальной стадии роста зародышевого кристалла должен мало отличаться от наблюденного механизма образования ВД в растущем кристалле. Н. Глики

33788. **Рекристаллизация и рост зерен в йодиде циркония. Треко** (Recrystallization and grain growth in iodide zirconium. Treco R. M.), J. Metals, 1956, **8**, № 10, Sec. 2, 1304—1311 (англ.)

33789. **Исследование твердого аргона. Стансфилд** (Some observations on the solid state of argon. Stansfield D.), Philos. Mag., 1956, **1**, № 10, 934—937 (англ.)

Прозрачные поликристаллич. образцы твердого Ar выращивались из расплава по модифицированному методу Бриджмена. Трубка с газообразным Ar (99,93%) медленно погружалась в жидкий кислород при ~ 70° K. Скорость потока газообразного Ar обеспечивала скорость роста твердого Ar, равную ~ 1 *мм/мин*. Твердый Ar был покрыт тонким слоем жидкости, поверхность которой нагревалась в результате конденсации газа, так что температурный градиент в жидкости был ~ 5 *град/мм*. Средний размер зерна Ar равен ~ 4 *мм*. Методом термич. травления образцов выявлена бороздчатость, двойники, границы зерен и другие структуры роста. Исследовано влияние механич. нагрузки на границы зерен. По мнению автора, максим. размер зерен в этих опытах лимитируется примесями, и выращивание крупных монокристаллов не связано с принципиальными трудностями. А. Хейнман

33790. **Механизм роста почти совершенных кристаллов. Серс, Колман** (Growth mechanism of near-perfect crystals. Sears G. W., Coleman R. V.), J. Chem. Phys., 1956, **25**, № 4, 635—637 (англ.)

Приводятся результаты микроскопич. наблюдения (× 30) образования почти совершенных кристаллов цинка — «усов» и пластинок в первоначальной форме «крыльев бабочки». Опыты велись в области т-р 380—420° в течение 18 час. в печи, обеспечивающей градиент в 7,8°/*см*. Предварительно Zn (99,999%) подвергался 3-кратной очистке при 500° и давл. $10^{-7}$ *мм*, а затем сосуд из пирекса, содержащий Zn, заполнялся $H_2$ до давл. 600 *мм*. Отмечается, что отложение в-ва из пара происходит на конце уса и что при соприкосновении усов в процессе их роста в местах контакта начинают развиваться пластинки Zn в форме «крыльев бабочки». При встрече растущей пластинки с усом, расположенным почти перпендикулярно к ней, наблюдается постепенное утолщение пластинки. Указывается, что рост кристалла в форме уса осуществляется благодаря наличию в начальном зародыше осевой винтовой дислокации, которая может быть обнаружена с помощью техники травления и электронномикроскопически. При встрече двух усов образуется зародышевая область с набором пересекающихся дислокаций (двойниковая граница, по Франку), вследствие чего кристалл начинает расти в форме пластинки постоянной толщины. Н. Глики

33791. **О зависимости облика и габитуса кристаллов органических веществ от растворителей. Линденберг** (Über die Abhängigkeit von Kristalltracht und -habitus ogranischer Substanzen vom Lösungsmittel. Lindenberg W.), Neues Jahrb. Mineral. Abhandl., 1956, **89**, № 2, 149—181 (нем.)

Зависимость облика и габитуса кристаллов от р-рителей и сопутствующих кристаллизации компонентов исследовалась для *n*-нитроанилина, *n*-нитросалола, салола и фталевой к-ты с использованием соответственно 45, 31, 8 и 75 различных р-рителей и сопутствующих компонентов. В результате выявились 2 группы в-в: у одних соединений (салол) изменения габитуса и облика происходят в исключительно редких случаях и не зависят от р-рителей, другие существенно меняют свой облик и габитус (*n*-нитроанилин: при кристаллизации из анилина возникают формы {100} вместо обычных {101}; *n*-нитросалол: при кристаллизации из ароматич. углеводородов, эфира и др. наиболее развитой зоной оказалась [100], из алифатич. спиртов — [010], из пиридина — [001]; из бензола — форма {112} заменяется формой {111} и т. п.). При этом установлено, что для изменения формы кристаллов органич. соединения необходима значительная конц-ия изменяющего в-ва, часто превышающая конц-ию кристаллизующегося соединения. Г. Попов

33792. **Измерение температуры электрической дуги в камере высокого давления для превращения веществ. Мейнке** (Temperaturmessungen zum Lichtbogen für Stoffumwandlungen in einer Druckkammer. Meincke Hermann), Schweiz. Arch. angew. Wiss. und Techn., 1956, **22**, № 9, 282—289 (нем.; рез. англ.)

Измерена т-ра на различных расстояниях от электрич. дуги между электродами из спектрально чистого угля в камере при различных давлениях газа (1—13 *атм*). При горизонтальном расположении электродов с увеличением давления т-ра дуги уменьшалась (от 725° при 1 *атм* до 575° при 13 *атм* при расстоянии от дуги 10 *мм*). Первые 60 сек. от начала горения т-ра дуги непрерывно повышалась, достигала максимума и снова уменьшалась. После 120 сек. т-ра дуги оставалась постоянной. При вертикальном расположении электродов т-ра дуги повышалась с повышением давления в рабочей камере. Различное влияние давления на т-ру дуги в первом и втором случаях объясняется различием тепловых потоков вблизи электродов. Приведены примеры использования дуги для получения кристаллов путем сублимации в-ва, включенного в материал электрода (напр., $Al_2O_3$). В этом случае возможно получение кристаллов особой твердости и высокой плотности. Ю. Полукаров

33793. **Попытка классификации кристаллографических форм по их симметрическим свойствам. Фишер** (Versuch einer Klassifikation der Kristallformen nach ihren Symmetrieeigenschaften. Fischer E.), Neues Jahrb. Mineral. Monatsh., 1956, № 6-7, 121—127 (нем.)

Автор предлагает классифицировать формы кристаллов не по расположению их граней относительно координатных осей, как это принято до сих пор, а по их симметрич. свойствам. За основу принимается деление шара проекций элементами симметрии, характерное для каждого определенного класса. В связи с этим простые формы получают иные, отличные от существующих до сих пор, характеристики. Так, напр., под

пинакоидом автор понимает лишь пару параллельных граней, связанных центром инверсии; термин «дома» характеризует пару граней (наклонных или параллельных), связанных плоскостью симметрии; сфеноид — пару граней (наклонных или параллельных, связанных лишь двойной осью. Аналогично выводятся и другие простые формы. Такая классификация, по мнению автора, более рациональна, так как связана непосредственно с симметрией простых форм, тогда как координатные оси не всегда совпадают с кристаллографич. осями и, следовательно, зачастую характеризуют форму не столько с кристаллографич., сколько с геометрич. точки зрения. Подробно разбирается также понятие о кажущейся симметрии форм. Г. Попов

**33794. Исследование структуры поверхности кристаллов цинковой обманки методом фазово-контрастной микроскопии. Верма** (A phase-contrast microscopic study of the surface structure of blende crystals. Verma Ajit Ram), Mineral. Mag., 1956, **31**, № 233, 136—144 (англ.)

Методами фазового контраста и световых профилей исследованы тонкие детали рельефа чрезвычайно плоских граней {111}, {$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$}, {100} цинковой обманки из месторождения Джоплин (Миссури, США). Приведена схема использованной фазово-контрастной установки для работы в отраженном свете с объективами, имеющими фокусные расстояния 25, 16, 8, 4, 2 *мм* (иммерсионный масляный). Поверхность грани предварительно покрывалась слоем Ag толщиной 400—500 A, повышающим коэфф. отражения грани до 80—90%. На гранях {111} обнаружены треугольные террасы роста, спирали роста и маленькие треугольные образования — ямки. Предполагается, что высота спиральных ступеней мономолекулярная. Хорошая видимость их объясняется наличием осадка примеси вдоль торца ступени; электронномикроскопически установлено, что поверхностный слой, образованный примесью, аморфный. Отмечается кристаллографичность формы спиральных ступеней. Образование наблюденных деталей рельефа связывается с наличием в растущем кристалле совершенных и несовершенных дислокаций. Образование спиралей одного знака в изолированной области грани объясняется, согласно гипотезе Франка, созданием дислокаций вследствие сдвига в кристаллич. пластинке, приводящего к образованию серии одноименных дислокаций, которые в процессе роста кристалла перемещаются, отталкиваясь друг от друга. Н. Глики

**33795. Структуры, возникающие на железных пленках, напыленных на субстрат каменной соли. Исследование методом фазово-контрастной микроскопии. Нагакура, Кофудзи** (位相差顯微鏡による蒸着薄膜の觀察. 長倉繁麿, 小藤健治), 應用物理, Оё буцури, J. Appl. Phys. Japan, 1955, **24**, № 7, 296—298 (япон.)

**33796. Возникновение ямок травления и зародышей окислов на дислокациях. Кабрера** (La germination des piqures d'attaque et des germes d'oxyde sur les dislocations. Cabrera N.), J. chim. phys. et phys.-chim., biol., 1956, **53**, № 7-8, 675—680, Discuss., 681—682 (франц.)

Рассматривается вопрос о возможности образования ямок травления и зародышей окислов на дислокациях, имеющихся на поверхности металла. Предполагается, что повышенная активность дислокации в сравнении с остальной поверхностью металла может быть как в случае испарения металла, так и в случае окисления поверхности при высоких т-рах, при условии отсутствия пространственного заряда. Показано, что одной энергии деформации вокруг дислокации с большим вектором Бюргерса **B** достаточно для образования ямок испарения при очень малом недосыщении (~ $10^{-4}$) или зародышей окислов при малых давлениях $O_2$. Спонтанное раскрытие элементарных дислокаций (с малым **B**) требует больших недосыщений (~ $10^{-1}$). Рассмотрена роль энергии ядра дислокации и показано, что наличие ее облегчает рассмотренный процесс образования ямок травления на дислокации. Н. Глики

**33797. Структура поверхностных пленок на расплавленных металлах. I. Окисная пленка на олове. II. Окисная пленка на свинце. Симаока, Ямаи** (溶融金屬の表面皮膜の構造. 第1報. 錫の酸化皮膜について. 第2報. 鉛の酸化皮膜について. 島岡五朗, 山井巖), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1955, **76**, № 9, 965—967, 967—970 (япон.)

**33798. Двойниковые свойства плоскостей решетки. Джасуон, Дав** (Twinning properties of lattice planes. Jaswon M. A., Dove D. B.), Acta crystallogr., 1956, **9**, № 8, 621—626 (англ.)

На примере объемноцентрир. куб. кристаллов металлов In (гранецентр. тетрагон. решетка) и Hg (гранецентр. ромбоэдрич. решетка) показано, что элементы двойникования обусловлены требованием наименьшего относительного сдвига. Это согласуется с положением теории дислокаций об относительно большей подвижности тех дислокаций, которые имеют меньшее отношение величины вектора Бюргерса к соответствующему межплоскостному расстоянию. Разработан кристаллогеометрич. метод определения элементов двойникования металлов. Рассматриваются закономерности двойникования металлов со сложными составными решетками. Г. Гарбер

**33799. Распыление металлических монокристаллов при ионной бомбардировке. Венер** (Sputtering of metal single crystals by ion bombardment. Wehner Gottfried K.), J. Appl. Phys., 1955, **26**, № 8, 1056—1057 (англ.)

Изучались узоры, образуемые на стеклянной пластинке при распылении монокристаллов различных металлов при ионной бомбардировке. При распылении монокристаллич. W-шариков получены картины, напоминающие изображения в электронном проекторе. От плоскостей (110), (111) и (100) Ag получены узоры соответственно с симметрией $L_2$, $L_3$ и $L_4$. Статья является предварительным сообщением. В. Глазков

**33800. Неоктаэдрическое скольжение в алюминии. Ояла, Элбом, Уайнгард** (Nonoctahedral slip in aluminum. Ojala T., Elbaum C., Winegard W. C.), J. Metals, 1956, **8**, № 10, Sec. 2, 1344—1345 (англ.)

**33801. Новые системы двойникования в магнии. Кулинг, Робертс** (New twinning systems in magnesium. Couling S. L., Roberts C. S.), Acta crystallogr., 1956, **9**, № 11, 972—973 (англ.)

**33802. Об известном превращении гексагонального сульфида цинка в кубический при измельчении. Смит, Хилл** (On the reported inversion of hexagonal to cubic zinc sulphide by grinding. Smith F. G., Hill V. G.), Acta crystallogr., 1956, **9**, № 10, 821—822 (англ.)

Обнаружено, что гексагон (**I**) ZnS не переходит в куб. (**II**) ZnS при растирании в агатовой ступке под слоем спирта. При длительном измельчении **I** и **II** в алмазной ступке получены качественно одинаковые продукты (смесь **I** и **II** с преобладанием **II**). Причиной наблюдаемого расширения линий авторы считают не только малые размеры кристаллитов, но и дефекты упаковок. Л. Ковба

**33803. Микроскопическое исследование превращения кубической модификации феррита меди в тетрагональную модификацию. Бехар** (Étude micrographique de la transformation cubique → quadratique du ferrite de cuivre. Behar Issac), C. r. Acad. sci., 1955, **241**, № 22, 1580—1581 (франц.)

**33804. Ориентировка периклиновых двойниковых слоев в триклинных щелочных полевых шпатах.** Мак-Кензи (The orientation of the pericline twin lamellae in triclinic alkali felspars. MacKenzie Wm. Scott), Mineral Mag., 1956, **31**, № 232, 41—46 (англ.)

Показано, что для микроклинов и анортоклазов характерно наличие 2 пересекающихся двойниковых систем (альбитовый и периклиновый законы двойникования). Обе двойниковые системы наиболее четко видны на разрезе (001) микроклинов и на разрезе ⊥ *a*-оси анортоклазов. На разрезе (010) микроклин-пертита периклиновая система двойников может маскироваться микропертитовыми вростками, причем пластинки альбит-пертита отличаются от пластинок периклиновых двойников по разнице показателей преломления, а также при измерении угла между указанными пластинками и следом (001) в сечении (010).

Ю. Пятенко

**33805. Новое месторождение топаза.** **Кочетов М. А.**, Тр. Свердл. горн. ин-та, 1956, вып. 26, 124—126

Сильно метаморфизованные кристаллы топаза обнаружены автором в 1953 г. в 1 *км* к западу от села Анненского, Полтавского р-на, Челябинской обл. в пегматоидной зоне пегматитовой жилы Джабык-Карагайского гранитного массива, почти нацело состоящей из кварца и мусковита. Размеры самого крупного кристалла: по *a* 2 *см*, по *b* 3 *см* и по *c* 2,5 *см*. Простые формы: {110}, {120}, {001} (наиболее развиты), {201}, {041}, {010}, {223} (развиты значительно слабее). Уд. в. 3,503. Кристаллы сильно трещиноваты, замутнены и с периферии замещаются мусковитом. Г. Попов

**33806. Ставролит с юго-восточного берега оз. Увильды.** **Соколов Ю. А.**, Тр. Свердл. горн. ин-та, 1956, вып. 26, 122—124

Ставролит из нового уральского месторождения на юго-восточном берегу оз. Увильды встречается лишь в углистых сланцах и особенно около кварцевых жил в виде одиночных кристаллов и реже в виде косых крестообразных двойников. Простые формы: {110}, {101}, {010} и очень редко {001}. Найдены монокристаллы двух типов: призматич. (по *a* 4,0 *мм*, по *b* 3,8 *мм*, по *c* 10,0 *мм*) и плоскопризматич. (по *a* 4,5, по *b* 1,7, по *c* 8 *мм*). Отмечается сильный плеохроизм. В ставролите наблюдается большое кол-во включений углистого в-ва, кварца, граната и магнетита, которые сгруппированы в тонкие параллельные полоски, фиксирующие направление сланцеватости пород, в которых образовался ставролит. Г. Попов

**33807. Апатит из сульфидно-кварцевых жил Березовского месторождения.** **Авдонин В. Н.**, Тр. Свердл. горн. ин-та, 1956, вып. 26, 107—109

На двух образцах, содержащих небольшое кол-во апатита, кристаллы апатита нарастают на кальцит 2-й генерации, причем на одном образце апатит находится в парагенезисе с анкеритом и горным хрусталем. Встречаются 2 типа кристаллов — бипирамидальный и пластинчатый. Простые формы: {0001}, {11$\bar{2}$0}, {10$\bar{1}$0} {10$\bar{1}$2}, {10$\bar{1}$1}, {20$\bar{2}$1}, {11$\bar{2}$1} {3142} и {31$\bar{4}$1}. Показатели преломления (иммерсионные жидкости, белый свет) :$n_g$ 1,630, $n_p$ 1,626. Данные спектрального анализа (в %): Ca очень много, P очень много, Fe следы, Al ~ 0,1, Pb ~ 0,1, Mn ~ 0,01—0,1 Sr ~ 0,1. Апатит из Березовского месторождения по свойствам приближается к карбонатистому фторапатиту. Г. Попов

**33808. Твердость шлифования алмаза в зависимости от кристаллографического направления: дальнейшее исследование.** Деннинг (Directional grinding hardness in diamond: a further study. Denning R. M.), Industr. Diamond Rev., 1955, **15**, № 179, 185—187, 191 (англ.)

**33809. О связи физических свойств с химическим составом в многовариантных системах.** Хей (On the correlation of physical properties with chemical composition in multivariate systems. Hey Max H.), Mineral Mag., 1956, **31**, № 232, 69—95 (англ.)

Для выяснения связи физ. свойств (параметры решетки, оптич. свойства) с хим. составом соединений предложен метод, пригодный также и для соединений с большим числом переменных компонент. В качестве примера рассматривается силикат сравнительно сложного состава (14 переменных компонент) — антофиллит, для которого установлены следующие равенства: $n_g = 1{,}7249 - 0{,}0130$ Si + 0,0140(Ti + $Fe^{3+}$ + $Fe^{2+}$ + Mn) ±0,0012, $n_m = 1{,}7275 - 0{,}0142$ Si + 0,024 (Ti + $Fe^{3+}$) + 0,0110 ($Fe^{2+}$ + Mn) ± 0,0015, $n_p = 1{,}6951 - 0{,}0117$ Si + 0,040 (Ti + $Fe^{3+}$) + 0,0133 ($Fe^{2+}$ + Mn) ± 0,0025, $b$(A) = 16,44 + 0,28 Si—0,13 Mg + 0,40 (Ca + Na + K) ± 0,04. Параметры *a* и *c* постоянны.

Г. Попов

---

**33810 Д. Исследования термоэлектронной и вторичной электронной эмиссий в твердом и жидком состояниях меди, серебра, германия и олова.** **Большов В. Г.** Автореф. дисс. канд. физ.-матем. н., Ленингр. физ-техн. ин-т, Л., 1956

---

**См. также:** Рентгеновские исслед. 33628, 33901, 33902, 33905—33907, 34128, 34132, 34136, 34179, 34181, 34192, 34194, 34200, 34214, 34215, 34581, 34583; электронограф. и электрономикросп. исслед. 34600. Магнитный резонанс 33604—33607, 33610, 33612; 10489Бх, 10495Бх. Термодинамика кристаллов 33513, 33858, 33864, 33894. Спектры и др. оптич св-ва кристаллов 33567, 33571, 33581, 33586, 33588, 33631, 34155. Рост кристаллов 33892, 33895—33897. Природа хим. связи в кристаллах 33512. Приборы и оборудование 34800—34805.

## ЖИДКОСТИ И АМОРФНЫЕ ТЕЛА. ГАЗЫ

Редактор *А. Б. Алмазов*

**33811. Релаксационная теория распространения звука в жидкостях.** **Андреэ, Лам** (Ultrasonic relaxation theory for liquids. Andreae J. H., Lamb J.), Proc. Phys. Soc., 1956, **B69**, № 8, 814—822 (англ.)

Рассматривается скорость и поглощение звука в жидкости, в которой имеют место несколько релаксационных процессов, обусловленных как задержкой в установлении равновесного распределения энергии между различными степенями свободы движения молекул, так и нарушением структуры жидкости при распространении звуковой волны. Частотная зависимость фазовой скорости $C$ и рассчитанного на длину волны коэфф. поглощения звука $\mu$ однозначно определяются зависимостью от частоты ($\omega$) адиабатич. сжимаемости $\beta_\omega$, для которой получено выражение: $\beta_\omega / \beta_y = 1 + \Sigma_m [C_{p_m} / (\gamma_y - 1) C_{p_\omega}] [(\gamma_y \Delta E_m / \Delta H_m - 1)^2 + (\gamma_y^2 / 2C_{p_y}) \times \Sigma_n C_{p_n} (\Delta E_n / \Delta H_n - \Delta E_m / \Delta H_m)^2] \ldots$ в котором $\beta_y$ — часть адиабатич. сжимаемости, не зависящая от частоты, $C_{p_m}$ — релаксирующая часть теплоемкости, $\gamma$ — отношение теплоемкости при постоянном давлении к теплоемкости при постоянном объеме, $\Delta E_m$ и $\Delta H_m$ — изменения соответственно внутренней энергии и энтальпии при условии, что все внутренние степени свободы ($y$), из исключением одной $y_m$, остаются неизменными. На основе этого ур-ния получено выражение для

коэфф. поглощения и более подробно рассмотрен случай изолированного релаксационного процесса.

Б. Кудрявцев

**33812. Теория поглощения ультразвука Гирера и Вирца. Бейер** (Ultrasonic absorption theory of Gierer and Wirtz. Beyer Robert T.), J. Chem. Phys., 1956, **25**, № 2, 219—221 (англ.)

Названная теория (Gierer A., Wirtz K., Z. Naturforsch., 1950, **5a**, 270; Phys. Rev., 1950, **79**, 906—907) применена к расчету величины температурного коэфф. и величины $\alpha/\nu^2$ для толуола, хлорбензола, $CCl_4$, циклогексана, *н*-пропилового, метилового и этилового спиртов. Для первых четырех в-в получен, в противоречии с эксперим. данными, отрицательный температурный коэфф. Это указывает на неприменимость теории Гирера и Вирца в общем случае. А. Алмазов

**33813. Теория диэлектрической постоянной при сильных полях. Баккингем** (Theory of the dielectric constant at high field strengths. Buckingham A. D.), J. Chem. Phys., 1956, **25**, № 3, 428—434 (англ.)

Дается общая статистико-механич. теория диэлектрич. постоянной, зависящей от поля, которая может служить теорией диэлектрич. насыщения при больших напряженностях однородных полей. Различаются две электрич. постоянные: $\varepsilon = D/E$ и $K = dD/dE$, которые равны при малых напряженностях поля, так что $\varepsilon = \varepsilon_0 + bE^2 + cE^4 + ...$ и $K = \varepsilon_0 + 3bE^2 + 5cE^4 + ...$ Выведена ф-ла для вычисления потенциала поля, сводящая расчет к решению ур-ния Пуассона для однородного поля. Дан вывод ф-лы для диэлектрич. постоянной идеального газа при сильных полях. Потенциальная энергия молекулы выражается через степенной ряд по $E$, как и ранее (РЖХим, 1956, 35040). Далее находится коэфф. $b$ степенного ряда для $\varepsilon$. Диэлектрич. постоянная ансамбля независимых неполярных молекул увеличивается с усилением напряженности поля. Для осесимметричных полярных молекул $\varepsilon$ уменьшается с увеличением $E_0$ при некотором дополнительном условии. Вычисление зависимости диэлектрич. постоянной плотной среды от поля аналогично предыдущему. Выведена зависимость полной потенциальной энергии системы от конкретного вида конфигураций молекулы. Рассматриваются два частных случая: молекулы без диполей и сильнополярные молекулы. Для анизотропных молекул без диполей $b$ можно выразить через молекулярную постоянную Керра. Для жидкого $CS_2$ при 20° вычисление дает $4{,}24 \cdot 10^{-11}$ эл.-ст. ед. в хорошем согласии с другими данными (Kautzsch F., Phys. Z., 1928, **29**, 105). Находится значение $b$ для диэлектрика, растворенного в жидкости, состоящей из сферически симметричных молекул, что позволяет вывести ф-лу для значения при нулевой конц-ии производной от $K-\varepsilon_0$ по конц-ии, согласующуюся с предыдущими данными (Piekara A., Piekara B., Compt. rend., 1936, **203**, 852). Показывается, что выражение для $\varepsilon_0$ в работе (Fröhlich H., Theory of dielectrics. Oxford, Clarendon Press., 1949, p. 46), правильно, а в другой работе — O'Dwyer J. J., Proc. Phys. Soc. (London), 1951, **A64**, 1125, содержится ошибка.

С. Шушурин

**33814. Определение фактора ориентации из значений показателей преломления для жидкого кристалла нематического типа. Шатлен** (Détermination du facteur d'orientation du monocristal liquide du type nématique a partir des valeurs des indices. Chatelain Pierre), Bull. Soc. franç. minéral. et cristallogr., 1955, **78**, № 4-6, 262—266 (франц.)

В жидком монокристалле молекула с наклоном $\vartheta$ (наклон к оси изотропности) окружена приблизительно параллельно ориентированными молекулами. Расчет не позволяет точно определить расстояние, начиная с которого ориентация 2 молекул становится независимой. Однако, расположение, близкое к параллельному, очевидно, имеет место на расстояниях, значительно превышающих $\lambda/50$ ($\lambda$ — велико по сравнению с размерами молекулы). Из данных по рассеянию света (РЖХим, 1956, 38919) следует, что среднее расстояние приблизительно равно 0,1 μ. Значение $\sin^2\vartheta$ может быть найдено по ф-лам: $(n^2-1)(1/d) = 4\pi(N/M)\{C'-[C'-(A'+B')/2]I_3\}$ (1), $(n_0^2-1)(1/d) = 4\pi(N/M)\{(A'+B')/2 + {}^1/_2[C'-(A'+B')/2]I_3\}$ (2). Здесь $I_3 = \sin^2\vartheta$, $n_1$ и $n_0$ соответственно показатели преломления для необыкновенного и обыкновенного лучей, $A' = A/(1-4\pi\nu A/3)$; $B' = B/(1-4\pi\nu B/3)$, $A$, $B$, $C$ — поляризуемости молекулы по 3 основным направлениям, рассчитанные из показателей преломления для тв рдого кристаллич. в-ва, $N$ — число Авогадро, $M$ — масса молекулы, $d$ и $\vartheta$ — плотность и число молекул в 1 *см*³ при данной т-ре. Для случая *n*-азоксианизола расчеты по ф-лам (1) (первое число) и (2) (второе число) дает для $\sin^2\vartheta$: 0,267, 0,263 (110), 0,281, 0,283 (117), 0,299, 0,303 (120), 0,334, 0,336 (128), 0,365, 0,374 (132) (числа в скобках всюду т-ры). Удобнее пользоваться не значениями $\sin^2\vartheta$, а фактором ориентации $\varphi(t) = 1-{}^3/_2\sin^2\vartheta$. Этот фактор меняется от 0 (изотропная жидкость с полным нарушением ориентации) до 1 — случай твердого тела с параллельно расположенными молекулами (напр., кристаллы *n*-азоксианизола). Изменение $\varphi$ в зависимости от $t$ для жидкого *n*-азоксианизола 0,603 (110), 0,577 (117), 0,550 (120), 0,500 (128), 0,445 (132). В области существования жидкого кристалла изменение $\varphi$ с т-рой сравнительно невелико. Значительно сильнее изменение ориентации при переходе от твердой фазы к жидким кристаллам и к изотропной жидкости. Таким образом, нет непосредственного способа нахождения закона распределения $f(\vartheta)$ для жидких кристаллов. Однако, зависимость $\varphi$ от т-ры находится достаточно хорошо и показывает, что флюктуации ориентации в зависимости от т-ры невелики. Т. Хоцянова

**33815. Исправления к статье: Крамер. «Эмпирическое уравнение состояния для сверхвысоких давлений. I.»** (Berichtigung. Cramer T.), Chem. Technik, 1955, **7**, № 5, 312 (нем.)

К РЖХим, 1956, 18677.

**33816. Энергетический спектр возбуждений в жидком гелии. Фейнман, Коэн** (Energy spectrum of the excitations in liquid helium. Feynman R. P., Cohen Michael), Phys. Rev., 1956, **102**, № 5, 1189—1204 (англ.)

Предложенная ранее (РЖХим, 1956, 285) волновая функция, описывающая возбуждение (фонон или ротон) в жидком гелии, при ее использовании в вариационном принципе для энергии, давала кривую зависимости энергии от импульса, качественно согласующуюся по форме с предложенной Ландау; однако, вычисленное значение миним. энергии ротона $\Delta$ равнялось 19,1° K, тогда как из термодинамич. данных следует значение $\Delta = 9{,}6°$ K. Предлагается новая волновая функция, приводящая к новому вычисленному значению $\Delta = 11{,}5°$ K. Качественно новая функция построена на основе предположения, что ротон представляет собой своего рода квантовомеханич. аналог микроскопич. вихревого кольца с диаметром, примерно равным межатомному расстоянию. Продвижение отдельных атомов через центр кольца сопровождается дипольным распределением обратного течения в удалении от кольца. При вычислении встречаются как двухатомные, так и трехатомные корреляционные функции. Первые известны из рентгенографич. данных, а для вторых использовано приближение Кирквуда (произведение трех двухатомных корреляционных функций). Развит метод для оценки и устранения

большей части ошибки, связанной с этим приближением, так что остающаяся неточность, связанная с этим источником, является пренебрежимо малой.

Резюме авторов

33817. **Релаксационная теория стеклования. Волькенштейн М. В., Птицын О. Б.,** Ж. техн. физики, 1956, 26, № 10, 2204—2222

Предложена релаксационная теория процессов стеклования жидкостей и размягчения стекол, основанная на рассмотрении перехода кинетич. единиц из одного энергетич. состояния в другое (р-ция «изомеризации»). По мнению авторов, такая р-ция описывает релаксационные процессы в неассоциированных жидкостях (дыркообразование). Указанная р-ция описывается кинетич. ур-нием первого порядка $d\nu/dt = -\tau^{-1}\times(\nu-\nu_1)$ (1), где $t$ — время, $\nu$ — число кинетич. единиц в возбужденном состоянии, характеризующее структуру жидкости (напр., число дырок), $\nu_1$ — равновесное значение $\nu$, а $\tau$ — время релаксации ($\tau^{-1}$ равно сумме вероятностей перехода из первого состояния во второе и из второго в первое). Если т-ра $T$ системы постоянна, т. е. $\tau$ и $\nu_1$ не зависят от $t$ (отжиг стекол), то решение ур-ния (1) имеет вид: $\nu - \nu_1 = (\nu_0 - \nu_1)\times\times \exp[-(t-t_0)/\tau]$ ($\nu_0$ — значение $\nu$ при $t=t_0$). Если т-ра системы меняется со скоростью $q$, то ур-ние (1) принимает вид $d\nu/dT = -(q\tau)^{-1}(\nu-\nu_1)$ (2). Исследование решения ур-ния (2) в предположении, что $\tau$ зависит от $T$ гораздо сильнее, чем $\nu_1$, показывает, что система, описываемая ур-нием (2), способна при этих условиях к стеклованию при охлаждении и размягчению при нагревании. Стеклование и размягчение происходят в интервале т-р, середина которого $T'$ определяется условием $[d(|q|\tau)/dT]_{T'} = -1$. Таким образом $T'$ растет с ростом $q$, что соответствует опыту. При $T$, заметно больших $T'$, $\nu(T) \cong \nu_1(T)$, т. е. система находится в равновесном состоянии. При $T$, заметно меньших $T'$, при нагревании $\nu(T)=\nu_0$, а при охлаждении от т-р, заметно больших $T'$, $\nu(T) \cong \nu_1(T'C/\varphi)$ ($\psi = (d\ln[|q|\tau)^{-1}]/dT)T'$, $C \cong 0{,}58$ — константа Эйлера) т. е система находится в застеклованном состоянии (замороженная структура). При $T$, близких к $T'$, $\nu(T)$ при охлаждении «отстает» от $\nu_1(T)$, так что структура жидкости отвечает равновесной структуре при более высокой т-ре; при нагревании ход $\nu(T)$ вблизи $T'$ более сложен, так как он определяется не только «запаздыванием» структуры, но и начальными условиями (соотношением между $\nu_0$ и $\nu_1(T')$). При этом даже при одинаковых скоростях охлаждения и нагревания имеет место гистерезис $\nu(T)$.

О. Птицын

33818. **Показатель преломления жидкостей при повышенных температурах. Лауэр, Кинг** (Refractive index of liquids at elevated temperatures. Lauer James L., King Richard W.), Analyt. Chem., 1956, 28, № 11, 1697—1701 (англ.)

Подробно описана сконструированная авторами аппаратура для измерения показателя преломления $n$. Предложено два метода измерения $n$, один из которых пригоден при 25—55°, а другой — при 65—110°. Измерены для длин волн 6563; 5893; 5461; 4861; 4358; 4047 A при 80 и 100° $n$ следующих в-в (первая пара чисел в скобках — при 80° для 6563 и 4047 A, вторая пара $n$ при 100° для тех же λ): 2,2,4,15,17-гексаметил-7,12-ди-(3,5,5-триметилгексил) оксадекана (1,4377—1,4538; 1,4261—1,4414), гексатриаконтана (1,4324—1,4480; 1,4254—1,4406) 1-фенилэйкозана (1,4541—1,4747; 1,4466—1,4669), 1-(1-(нафтил)пентадекана (1,5008—1,5359); 1,4933—1,5278), 1-циклогексилэйкозана (1,4372—1,4531; 1,4300—1,4454), 1-(1-декалил) пентадекана (1,4520—1,4686; 1,4449—1,4610). Показано, что ур-ние $C = (n^2-1)/d\ (n + 0{,}4)$, где $C$ — постоянная, не зависящая от т-ры и давления, $d$ — плотность (Eykman J. F., Naturkundige Verhandelingen Hollandsche Maatschappij der Wetenschappen», 8, 3, Haarlem, 1919.) применимо к указанным в-вам.

А. Алмазов

33819. **Физические свойства 17 изомерных гексенов согласно исследованиям, проведенным в Американском институте нефти. Кеймин, Россини** (Physical properties of the 17 isomeric hexenes of the API Research series. Camin David L., Rossini Frederick D.), J. Phys. Chem., 1956, 60, № 10, 1446—1451 (англ.)

Измерены плотности при 20, 25 и 30° (Forziati A. F., Mair B. J., Rossini F. D., J. Research Nat. Bur. Stand, 1945, 35, 513), показатели преломления $n$ (Forziati A. F., там же, 1950, 44, 373) при длинах волн 6678,1, 6562,8; 5892,6; 5460,7; 5015,7; 4861,3; 4358,3 A и 20; 25 и 30° и точках кипения и давления пара $p$ (Willingham C. B., Taylor W. J., Pignocco J. M., Rossini F. D., там же 1945, 35, 219. (Здесь и выше в скобках указаны литературные источники, в которых опубликована методика измерений) от 80 до 780 *мм* рт. ст. следующих в-в: 1-гексена, цис-2-гексена, транс-2-гексена, 2-метил-1-пентена, 3-метил-1-пентена, 4-метил-1-пентена, 2-метил-2-пентена, 3-метил-цис-2-пентена, 3-метил-транс-2-пентена, 4-метил-цис-2-пентена, 4-метил-транс-2-пентена, 2-этил-1-бутена, 2,3-диметил-1-бутена, 3,3-диметил-1-бутена, 2,3-диметил-2-бутена. Результаты описываются ур-ниями: $n_\lambda = n_\infty + c/(\lambda - \lambda^*)^{1,6}$ и $\lg P = A - B/(C + t)$, константы которых табулированы. Вычислены значения удельных дисперсий и теплот испарения при 25° и точках кипения.

А. Алмазов

33820. **Микроволновое поглощение и структура молекул в жидкостях. XV. Критические длины волн некоторых короткоцепочечных алифатических и циклических кетонов и фенилового эфира. Колдервуд, Смит** (Microwave absorption and molecular structure in liquids. XV. The critical wave lengths of some short-chain aliphatic and cyclic ketones and phenyl ether. Calderwood James H., Smyth Charles P.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 7, 1295—1297 (англ.)

Измерены диэлектрич. постоянные $\varepsilon'$ и потери $\varepsilon''$ в ацетоне, *н*-гептаноне-2, *н*-гептаноне-4, циклогексаноне, ацетофеноне, 2-ацетонафтоне, бензофеноне и фениловом эфире при длинах волн 1,24; 3,22 и 10,40 *см* в диапазоне т-р 1—90°. Измерены также низкочастотная диэлектрич. постоянная $\varepsilon_0$ при 5 *кгц*, показатель преломления $n_D$, по величине которого вычислена $\varepsilon_\infty$, и вязкость $\eta$. Найдены крит. длины волн $\lambda'$, соответствующие максим. потерям, и исследована зависимость $\lambda'/\eta$ от формы и размеров молекул с целью проверки выполнения ф-лы Дебая для времени релаксации $\tau = (4\pi\eta a^3/kT)$ где $a$ — радиус сферы, являющейся моделью молекулы ($\tau = \lambda' \cdot 10^{10}/6\pi$). Величина $\lambda'/\eta$ сохраняет постоянное значение при росте т-ры в случае ацетона, уменьшается для гептанонов и растет в случае остальных исследованных соединений. Для ацетона отношение $\lambda'/\eta = 1{,}9$ близко к величине отношения в случае изопропилбромида; молекулы этих в-в близки по строению. В случае гептанонов $\lambda'/\eta$ превышает это отношение для ацетона, но менее чем в 2 раза, хотя мол. объемы этих молекул отличаются в 2 раза. Для циклогексанона $\lambda/\eta = 0{,}78$ при 1°, хотя его мол. объем мало отличается от мол. объема гептанонов. Для ацетофенона при 1° $\lambda'/\eta = 4{,}0$, а его мол. объем близок к мол. объему циклогексанона. Значения $\lambda'$ в случае 2-ацетонафтона больше, а в случае фенилового эфира меньше, чем можно ожидать, исходя из строения молекул и соответствующих значений для аналогичных молекул. Подтверждено, что для молекул различной формы не выполняются дебаевские соотношения между $a$, $\lambda_m$ и $\eta$. Часть XIV, РЖХим, 1957, 25820.

Т. Бирштейн

**33821. Влияние молекулярной структуры на электрическую прочность жидких углеводородов. Шарбо, Кроу, Кокс** (Influence of molecular structure upon the electric strengths of liquid hydrocarbons. Sharbaugh A. H., Crowe R. W., Cox E. B.), J. Appl. Phys., 1956, **27**, № 7, 806—808 (англ.)

Исследована электрич. прочность $E$ ряда жидких замещенных ароматич. углеводородов: бензола, метилбензола, этилбензола *н*-пропилбензола, *изо*-пропилбензола, *н*-бутилбензола и *трет* бутилбензола. Методика исследований аналогична примененной ранее (РЖХим, 1956, 9486, 60980). Результаты измерений имеют значительный разброс: от 5 до 11%, рассматривалось среднее 20 измерений. Величина $EM/d$, где $M$ — мол. вес, а $d$ — плотность жидкости, линейно растет с ростом $M$ от 143 *всм²/моль* для бензола до 428 *всм²/моль* для *н*-бутилбензола. В случае *изо*-пропилбензола и *трет*-бутилбензола указанная величина меньше, чем для *н*-замещенных. Вводя эффективное поперечное сечение $\vartheta$ всей молекулы и учитывая $1/\lambda = n\vartheta$, где $\lambda$ — средняя длина свободного пути электрона в жидкости, $n = Nd/M$, $N$ — число Авогадро, авторы преобразуют ранее выведенное выражение для $E$ к виду $EM/d \simeq \simeq KN\varepsilon\vartheta$, где $K$ — множитель пропорциональности, $\varepsilon$ — крит. энергия, при которой потери энергии ускоренного полем свободного электрона в жидкости максимальны; $\varepsilon$ приближенно одинаково для ряда подобных углеводородов. Линейная зависимость $EM/d$ от $M$, полученная для *н*-алкилбензолов, а также ранее для ряда алифатич. углеводородов, свидетельствует, что каждая группа $CH_2$ дает определенный вклад в $\vartheta$. Разветвленные молекулы имеют меньшие $\vartheta$, чем неразветвленные. Т. Бирштейн

**33822. Исследование ультраакустических свойств этилацетата в критической области. Ноздрев В. Ф., Соболев В. Д.,** Акуст. ж., 1956, **2**, № 4, 379—381

Импульсным методом измерены скорость $c$ и поглощение ультразвука $\alpha$ в крит. области в этилацетате. В жидкой фазе $c$ уменьшается с ростом т-ры $t$ и имеет минимум с разрывом $dc/dt$ в крит. точке; в перегретых парах $c$ медленно растет с т-рой. На основе правила прямолинейного диаметра, применимость которого установлена, $c$ (кр.) = 127 *м/сек*. Величина $d\alpha/dt$ имеет в крит. точке вместе с $\alpha/\nu^2$ острый максимум. В крит. области сохраняется релаксационный процесс, имеющий место при более низких т-рах (РЖХим, 1956, 38923); время релаксации $r$ (кр.) = $2{,}12 \cdot 10^{-8}$ сек. Теплоемкость, относящаяся к внутренним степеням свободы молекул, для изотермы 220° равна 0,2 *кал/градмоль*. Среднее значение энергии активации релаксационного процесса в крит. области $\sim$ 1,9 *ккал/моль*. А. Алмазов

**33823. Выход кварцевого преобразователя, колеблющегося на своей основной частоте и на более высоких гармониках. Партхасаратхи, Нарасимхан** (The output of a quartz transducer oscillating in its fundamental and higher harmonics. Parthasarathy S., Narasimhan V.), Z. Phys., 1956, **145**, № 4, 511—514 (англ.)

Выход кварцевого преобразователя измерялся калориметрич. методом: 2,84, 8,52 и 14,20 *Мгц*. Измерения проводились в метилэтилкетоне, гексане и бутиловом спирте. При колебаниях кварцевого преобразователя на трех частотах (2,84; 8,52; 14,20 *Мгц*) поддерживалась постоянной амплитуда колебаний кристалла. Результаты измерений таковы. При одной и той же величине напряжения на кристалле кварца ток через него оказался больше в том случае, когда кристалл погружен в метилэтилкетон. Кол-во выделенного тепла в метилэтилкетоне больше, чем в других жидкостях. Термич. выход на 8,52 *Мгц* увеличился всего лишь в 2 раза по сравнению с выходом на 2,84 *Мгц*, а на 14,20 *Мгц* — на 12—20%, что резко расходится с теоретич. выходом. Предполагается, что причина такого несогласования между теорией и экспериментом обязана некоторым, еще неизвестным физ. свойствам жидкостей, окружающих преобразователь. Теория не учитывает свойств жидкостей, окружающих преобразователь, тогда как жидкость изменяет добротность преобразователя. Е. Романенко

**33824. Ультразвуковая отдача кварцевого излучателя в различных жидкостях, исследованная оптическим методом. Партхасаратхи, Панчоли, Типнис** (Ultraschallausbeute eines Quarzstrahlers in verschiedenen Flüssigkeiten nach einem optischen Verfahren. Parthasarathy S., Pancholy M., Tipnis C. B.), Z. Phys., 1955, **142**, № 1, 14—20 (нем.)

В теоретич. части устанавливается зависимость интенсивности ультразвука (УЗ), а также изменения показателя преломления от напряжения резонансной частоты, приложенного к кварцевому излучателю, и от параметров среды и кристалла. В эксперим. части кратко описывается установка для исследования дифракции света на УЗ. По исчезновению спектра нулевого порядка экспериментально находят для 8 разных жидкостей величины ВЧ-напряжений, соответствующих одинаковым изменениям показателя преломления. Измерения проводились на частоте 3 *Мгц*. Изменения показателя преломления, рассчитанные по выведенной ф-ле для разных жидкостей и найденных значений напряжения, оказались одинаковыми в пределах ошибки измерения. Отмечается, что незначительное повышение т-ры среды вследствие поглощения УЗ и электрич. нагревания не влияет на результаты измерения. Справедливость выведенной зависимости интенсивности УЗ от напряжения на излучателе и от параметров среды подтверждена по данным косвенных измерений. Подчеркивается отличие найденных значений интенсивности от значений, полученных при непосредственном измерении УЗ-давления. В. Власов

**33825. Термодиффузия в смеси водород — трехфтористый бор. Ро, Кайл** (Thermal diffusion in hydrogen + boron trifluoride mixtures. Raw C. J. J., Kyle E.), Trans Faraday soc., 1956, **52**, № 8, 1216—1218 (англ.)

На известной аппаратуре (Grew, Ibbs, Thermal diffusion in Gases, Cambrige University press, 1952) наблюдалось термодиффузия в смеси $H_2$—$BrF_3$. Экспериментальное термодиффузионное отношение определялось по ф-ле $k_T\ (\bar{T}) = \Delta x/ln(T'/T)$, где $\Delta x$ — изменение мол. конц-ии $BF_3$, когда один сосуд аппарата для наблюдения термодиффузии находится при т-ре $T$, а другой — при т-ре $T'$, при этом $\bar{T} = T'T \ln(T'/T)/\ln(T'/T)$ и $T' > T$. Результаты удовлетворительно согласуются с теорией (Hirschfelder, и др., Molecular theory of gases and liquids, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1954), если для параметров потенциала Леннард-Джонса принять: для $BF_3$ $\varepsilon/k$ = 170° K, $\sigma$ = 4,266, A для $H_2$ $\varepsilon/k$ = 38° K, $\sigma$ = 2,915 A, а те же параметры для смеси оценивать по ф-лам $\varepsilon_{12} = (\varepsilon_{11}\varepsilon_{12})^{1/2}$ и $\sigma_{12} = = (\sigma_{11} + \sigma_{22})/2$. Измерения проводились при мол. конц-иях $BF_3$. 0,230; 0,390; 0,525; 0,631; 0,792; и т-рах $T'$ 120; 200 и 350° *C* для каждой конц-ии; $T = 30 + 0{,}005°$ во всех случаях. А. Алмазов

**33826. Вязкость и межмолекулярный потенциал четырехфтористого кремния. Эллис, Ро** (The viscosity and intermolecular potential of silicon tetrafluoride. Ellis C. P., Raw C. J. G.), J. Chem. Soc., 1956, Oct., 3765—3766 (англ.)

На известной аппаратуре (Schulze, Ann. Physik,

1901, 5, 140) с некоторыми усовершенствованиями измерена вязкость $SiF_4$ в интервале 20—140°. Результаты хорошо описываются ур-нием Сезерленда с константой $C = 151°$ K и потенциалом 12—6 Леннард-Джонса с параметрами $\varepsilon/k = 147°$ K и $\sigma = 5{,}13$ А. Диаметры столкновений несколько отличаются от полученных ранее (РЖХим, 1954, 12462). А. Алмазов

33827. **Второй вириальный коэффициент газов и смесей. Часть 2. Смеси двуокиси углерода с азотом, кислородом, окисью углерода, аргоном и водородом. Котрелл, Гамильтон, Таубингер** (The second virial coefficients of gases and mixtures. Part 2. Mixtures of carbon dioxide with nitrogen, oxygen, carbon monoxide, argon and hydrogen. Cottrell T. L., Hamilton R. A., Taubinger R. P.), Trans. Faraday Soc., 1956, **52**, № 10, 1310—1312 (англ.)

На аппаратуре, описанной в части 1 (РЖХим, 1957, 22209), измерены вторые вириальные коэфф. $B_{12}$ указанных в заголовке смесей при 30, 60 и 90°. Значения $B_{12}$ незначительно отличаются от вычисленных путем эмпирич. правила комбинирования постоянных потенциала Леннард-Джонса: $\sigma_{12} = (\sigma_{11} + \sigma_{22})/2$ и $\varepsilon_{12} = (\varepsilon_{11}\varepsilon_{22})^{1/2}$. А. Алмазов

33828. **Сжимаемость водорода. Хут** (Need hydrogen compressibility fast? Supplement your PVT data with compressibility chart. Hoot W. F.), Petrol. Refiner, 1956, **35**, № 3, 150 (англ.)

На основании литературных данных построена диаграмма, представляющая зависимость фактора сжимаемости $pV/RT$ для водорода при температурах от −218 до 316° С, и давлениях до 112 *кГ/см²*. С. Рубинчик

33829. **Спектр диэлектрической релаксации в стеклах. Тейлор** (The dielectric relaxation spectrum of glass. Taylor H. E.), Trans. Faraday, Soc., 1956, **52**, № 6, 873—881 (англ.)

Исследованы диэлектрич. постоянная $\varepsilon'$ и потери $\varepsilon''$ для стекол 18 $Na_2O \cdot 10\ CaO \cdot 72\ SiO_2$ (**I**), 10 $Na_2O \cdot 20\ CaO \cdot 70\ SiO_2$ (**II**), 12 $Na_2O \cdot 88\ SiO_2$ (**III**), 24 $Na_2O \cdot 76\ SiO_2$ (**IV**) и пирекса (**V**), в диапазоне частот $f$ от 100 *гц* до 16 *кгц* (при комнатной т-ре до 100 *Мгц*) при т-рах до 450°. Обнаружено постепенное уменьшение $\varepsilon'$ с ростом $\lg f$ или $1/T$, свидетельствующее о наличии распределения по временам релаксации $\tau$. Для точки изгиба на кривых можно положить $\omega\tau_0 = 1$, где $\lg \tau_0$ — среднее значение $\lg \tau$. $\tau = (h/kT) \exp (\Delta F/RT)$, где $\Delta F = \Delta H - \Delta S \cdot T$ — изменение свободной энергии. По температурной зависимости $\tau_0$ определена средняя энергия активации $\Delta H_0$, оказавшаяся близкой к $\Delta H_1$ в механизме проводимости $\rho = B \exp (\Delta H_1/RT)$, $\rho$ — уд. сопротивление. Найдено $\Delta H_0 (\Delta H_c)$ (в *ккал/моль*): 19.8 (19,3); 25,0 (23,3); 17,0 (16,7); 16,5 (16,4); 23,9 (22,2) для **I**—**V** соответственно. Близкие значения $\Delta H_0$ и $\Delta Hc$ указывают на то, что как релаксация, так и проводимость стекла связаны с движением щел. ионов в стекле. Диэлектрич. потери имеют максимум при частоте $f_0$, для которой $\omega\tau_0 = 1$. Для всех исследованных стекол зависимость $\varepsilon''/\varepsilon_1 - \varepsilon_\infty$ от $\lg (f/f_0)$ ($\varepsilon_1$ и $\varepsilon_\infty$ — статич. и $\beta R$-значение $\varepsilon_1$) ложится на общую кривую, что свидетельствует о сходном распределении времен релаксации у всех стекол, так что это распределение является характеристикой стеклообразного состояния, а не конкретного состава стекла. Построена графически функция распределения времен релаксации, и показано, что, в соответствии с результатами эксперимента, ширина распределения не зависит от т-ры. Это свидетельствует о том, что распределение $\tau$ связано, в основном, с распределением энтропии $\Delta S$, а не $\Delta H$. Для модели колеблющихся ионов с вероятностью перехода через барьер $\nu \exp (-E/kT)$, где $\nu$ — частота колебания, а $E$ — энергия активации, распределение $\tau$ означает в этом случае распределение $\nu$.

Т. Бирштейн

---

33830 К. **Кинетическая теория жидкостей. Френкель Я. И. (Перев. с русс.)** (Kinetic theory of liquids. Frenkel Jakov Il'ich. Dover, 1955, 488 pp., 3.95 doll.). (англ.)

---

**См. также:** Термодинамика 33572, 33627, 33866, 33874, 33951, 34586. Межмол. взаимодействие 33506, 33509, 33620, 33630, 33633. Строение и физ. характеристики 33523, 33862, 34576, 34585, 34597, 34609, 35136, 35141, 35145, 36623

## ИЗОТОПЫ

Редакторы *В. И. Левин*, *В. В. Лосев*, *Г. А. Соколик*

33831. **К систематике наиболее распространенных изотопов. Влодарский** (Zur Systematik der häufigsten Isotope. Wlodarski J.), Math. und naturwiss. Unterr., 1956, **9**, № 4, 149—154 (нем.)

Приведена таблица распространенности стабильных изотопов и сформулированы некоторые закономерности. Наиболее распространенные изотопы (НРИ) элементов (Э) с четным порядковым номером ($Z$) принадлежат к типу (ч — ч), а НРИ нечетных Э — к типу н — ч). НРИ и ближайшие к ним по распространенности почти всегда обладают четным числом нейтронов $N$. Из изотопов типа (ч — ч) НРИ являются изотопы, обладающие одинаковым $N$ с НРИ соседнего нечетного Э. Изотопы, у которых $Z$ и $N$ представляют собой «магические числа» ( $^{2}_{2}He^{4}$, $^{8}_{8}O^{16}$, $^{20}_{20}Ca^{40}$, $^{28}_{20}Ca^{48}$, $^{50}_{40}Zr^{90}$, $^{126}_{82}Pb^{208}$), за исключением $^{28}Ca^{48}$, являются НРИ. В. Левин

33832. **Некоторые верхние пределы распространенности изотопов. I. Ar, Mn и Cd. Керуин** (Some upper limits of isotopic abundance. I. A, Mn and Cd. Kerwin Larkin), Canad. J. Phys., 1956, **34**, **№ 10**, 1080—1081 (англ.)

Путем масс-спектрометрич. измерений установлена верхняя граница распространенности < 0,01% для следующих изотопов: $Ar^{34}$, $Ar^{35}$, $Ar^{39}$, $Ar^{41}$, $Ag^{43}$, $Mn^{51}$, $Mn^{52}$, $Mn^{56}$, $Mn^{58}$, $Mn^{59}$, $Mn^{60}$, $Cd^{103}$, $Cd^{104}$, $Cd^{105}$, $Cd^{107}$, $Cd^{109}$, $Cd^{115}$, $Cd^{117}$. В. Любимов

33833. **Атомные массы от $C^{12}$ до $Ne^{22}$. Кетнер** (Atomic masses from $C^{12}$ to $Ne^{22}$. Kettner M. E.), Phys. Rev., 1956, **102**, № 4, 1065—1070 (англ.)

С помощью масс-спектрометра с двойной фокусировкой измерены дублеты, приводящие к значениям масс стабильных изотопов от $C^{12}$ до $Ne^{22}$. При определении массы $C^{12}$ использовано два новых цикла: ($^1/_2$ $C_4H_4O$—$O^{18}O$) — $H_3O$ — $HO^{18}$) и ($^1/_2$ $C_4H_2O$ — $O^{17}O$) — ($H_3O$ — $H_2O^{17}$), приводящие к значению массы $C^{12}$, равной 12,003814 ± 6 ат. ед. Проводится анализ, имеющий целью объяснить расхождения в значениях масс, полученных в различных работах. Резюме автора

33834. **Атомные массы $H^1$, $D^2$, $C^{12}$ и $S^{32}$. Куайсенберри, Сколман, Нир** (Atomic masses of $H^1$, $D^2$, $C^{12}$, and $S^{32}$. Quisenberry K. S., Scolman T. T., Nier A. O.), Phys. Rev., 1956, **102**, № 4, 1071—1075 (англ.)

Масс-спектрометр с двойной фокусировкой использован для измерения серии 25 масс-дублетов. Ряд экспериментов был проведен с целью доказать правильность ф-лы $\Delta M/M = \Delta R/R$, где $M$ — масса более легкой компоненты дублета, а $\Delta R$ — сдвиг сопротивления. Массы $H^1$, $D^2$, $C^{12}$ и $S^{32}$ найдены равными 1,0081442±2; 2,0147406±±6, 12,0038167±8; 31,9822401±9 ат. ед. Существует расхождение между полученными значениями атомных

масс и значениями, полученными из энергий ядерных р-ций. Перевод резюме авторов

33835. **Кинонуклеография — новый метод исследования радиоактивных явлений. Применение к измерению периода полураспада RaC′. Возможность использования метода для определения периодов полураспада искусственных радиоактивных элементов. Лапорт** (Sur une méthode nouvelle d'étude des phénoménes radioactifs: la ciné-nucléographie. Application à la mesure de la période du radium C′. Possibilité de son utilisation à la détermination des périodes des radioéléments artificiels. Laporte Marcel), J. phys. et radium, 1955, **16**, № 11, 817—823 (франц.)

Над краем вращающегося диска устанавливалась узкая Pt-лента, на которую предварительно наносился активный осадок Ra. При пропускании тока через ленту из активного осадка испарялся только $Po^{214}$. На определенном расстоянии от ленты непосредственно над диском устанавливалась фотопластинка. При помощи микроскопа подсчитывалось число $(dn_x)$ следов частиц в полосках равной ширины. Наклон прямой, выражающей зависимость $\lg dn_x$ от расстояния данного слоя от края пластинки, дает $T_{1/2}$, равный для RaC′ $1{,}50 \cdot 10^{-4}$ сек., что хорошо согласуется с другими измерениями. И. Л.

33836. **Долгоживущий изотоп $Pb^{205}$. Хёйзенга, Уинг** (Long-livedlead-205. Huizenga J. R., Wing J.), Phys. Rev., 1956, **102**, № 3, 926—927 (англ.)

Вновь исследовано излучение $Pb^{205}$, который получался при облучении обычного Pb дейтронами 21 *Мэв*. Из облученного Pb химически выделен Bi и адсорбирован на анионите, который затем тщательно отмыт от Pb и выдержан для накопления $Pb^{205}$. Затем $Pb^{205}$ смыт с анионита и исследован при помощи люминесцентного γ-спектрометра. Наблюденное излучение имеет $E$ 11 *кэв* и обусловлено захватом L-электронов. Для $Pb^{205}$ $T_{1/2} \sim 5 \cdot 10^7$ лет. Л. Шавтвалов

33837. **Последовательный захват нейтронов в $Tb^{159}$. Смит, Ридер, Льюис** (Successive neutron capture in $Tb^{159}$. Smith R. R., Reeder S. D., Lewis R. H.), J. Chem. Phys., 1956, **25**, № 3, 502—504 (англ.)

Исследовалась новая короткоживущая активность, приписанная $Tb^{161}$ и близкая по своим хим. свойствам к Tb. Активность получена при облучении $Tb_4O_7$ нейтронами в реакторе. Присутствие короткоживущей активности в образце было легко обнаружено благодаря большому $T_{1/2}$ нечетно-нечетного изотопа $Tb^{160}$, равному 71 дню. Разделение изотопов хим. способом оказалось невозможным. Фракции исследовались с помощью пропорционального счетчика с одним окном. Разрешение кривых распада дало возможность выделить короткоживущую компоненту с $T_{1/2}$ 6,8 **дня**, приписанную $Tb^{161}$. Предполагается, что $Tb^{160}$ и $Tb^{161}$ образованы последовательным захватом нейтронов $Tb^{159}$. Изучался β-распад $Tb^{161}$. Сечение поглощения нейтронов $Tb^{160}$ найдено равным 525 + 100 *барн*. Г. С.

33838. **Радиохимическое исследование деления висмута, тория и урана под действием протонов с энергией 480 *Мэв*. Виноградов А. П., Алимарин И. П., Баранов В. И., Лаврухина А. К., Баранова Т. В., Павлоцкая Ф. И., Брагина А. А., Яковлев Ю. В.** (480 Mev の陽 子の作用下における蒼鉛，トリウム，およびウランの分裂 の放射化學的研究. ヴイノグラードフA. P.， アリマーリン I. P.， バラーノフV. I-， ラヴルヒナA. K.， バラーノワ T. V.， パヴロツカヤ F. I.， ブラーギナA. K.， ヤコーヴレフ），ソ連經濟化學工業レポート， Сорэн кэйдзай Кагаку когё рэпото, Рапорт, хим. пром-сти, 1956, № 14-15, 1—45 (япон.)

Перевод. См. РЖХим, 1956, 9273.

33839. **Радиохимическое исследование взаимодействия свинца с протонами с энергиями от 0,6—3,0 *Бэв*, Вольфганг, Бейкер, Каретто, Камминг, Фридлендер, Хьюдис** (Radiochemical studies of the interaction of lead with protons in the energy range 0.6 to 3,0 Bev. Wolfgang R., Baker E. W., Caretto A. A., Cumming J. B., Friedlander G., Hudis J.), Phys. Rev., 1956, **103**, № 2, 394—403 (англ.)

Определены сечения образования ~30 ядер при бомбардировке Pb протонами с $E$ 0,6—3,0 *Бэв*. Выходы наиболее тяжелых ядер из изученных (изотопы Ba с недостатком нейтронов), а также выходы легких продуктов $(A < 35)$ резко возрастают с увеличением $E$. Для средних ядер $(50 < A < 120)$ выходы мало изменяются с $E$; с увеличением $E$ для этих ядер возрастает доля продуктов с недостатком нейтронов. При $E = 3$ *Бэв* зоны скалывания и деления исчезают, и сечения образования всех масс лежат в пределах одного порядка. Распределение выходов при высоких $E$ интерпретировано на основе представления об участии в процессе π-мезонов. Помимо скалывания и деления, постулирован новый тип ядерного процесса — раздробление, протекающий при энергии ядра того же порядка, что и общая энергия связи. Описаны методики радиохим. выделения 11 элементов. Мишень Pb растворяли в 6 н. $HNO_3$, и выделяли радиоэлементы при помощи видоизменений известной методики (РЖХим, 1956, 35252). В. Левин

33840. **Суммарные выходы некоторых изотопов при делении $Pu^{239}$ на тепловых нейтронах. Уайлс, Петруска, Томлинсон** (Some cumulative yields of isotopes formed in the termal neutron fission of $Pu^{239}$. Wiles D. M., Petruska J. A., Tomlinson R. H.), Canad. J. Chem., 1956, **34**, № 3, 227—232 (англ.)

С помощью масс-спектрометра определены относительные выходы изотопов Cs, Ce, Nd и Sm при делении $Pu^{239}$ на тепловых нейтронах. Приведены величины абс. выходов 16 изотопов этих элементов и изотопов Xe, найденные методом изотопного разбавления. По полученным данным построена кривая выходов в зависимости от массового числа для деления $Pu^{239}$. Эта кривая сопоставлена с аналогичной кривой для $Pu^{239}$, полученной радиохим. методом (Steinberg E. P., Freedman M. S., Natl. Nuclear Energy. Ser. 9. Paper 219, 1951), и с кривой выходов для $U^{235}$, построенной по литературным данным (РЖФиз, 1956, 25029). В. Левин

33841. **Радиохимический анализ пепла Бикини. Исибаси, Сигэмацу, Исида, Окада, Ниси, Такахаси, Мацумото, Симидзу, Хёдо, Хираяма, Окамото** (Radiochemical analysis of the Bikini ashes. Ishibashi, M., Shigematsu, T., Ishida T., Okada S., Mishi T., Takahashi H., Matsumoto C., Shimizu S., Hyodo T., Hirayama F., Okamoto S.), Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ., 1954, Suppl. issue, 39—59 (англ.)

Проведено радиохим. исследование радиоактивного пепла от взрыва водородной бомбы у атолла Бикини 1 марта 1954 г. Применены 2 метода хим. разделения: обычный хим. метод (осаждением $H_2S$) в комбинации с ионным обменом и чисто ионообменный метод. Идентификация изотопов производилась путем исследования β- и γ-излучения методом поглощения. Установлено наличие изотопов: $Ca^{45}$, $Sr^{89}$, $Y^{91}$, $Zr^{95}$, $Nb^{95}$, $Ru^{103}$, $Rh^{103m}$, $Ru^{106}$, $Rh^{106}$, $Te^{120}$, $J^{131}$, $Ba^{140}$, $La^{140}$, $Ce^{144}$, $Pr^{144}$, $U^{237}$. С помощью ионного обмена исследована также дождевая вода, выпавшая в Киото 16 мая 1954 г. и имевшая радиоактивность ~ 1 *μкюри/л*. Найдены $Sr^{89}$, $Zr^{95}$, $Nb^{95}$, $Ba^{140}$ и редкие земли. Приведены кривые поглощения излучения выделенных фракций и хроматограммы. В. Левин

**33842. Получение радиоактивных изотопов. Эстерлунд** (Framställning av radioaktiva isotoper. Österlundh Carl Gustaf), Svensk kem. tidskr., 1956, 68, № 11, 569—580 (швед.)

Обзор. Библ. 11 назв. В. Ш.

**33843. Выделение $Na^{22}$ с высокой удельной активностью из облученного алюминия. Холбак, Яффе** (Separation of high specific activity $Na^{22}$ from irradiated aluminum. Hollbach N., Yaffe L.), Canad. J. Chem., 1956, **34**, № 10, 1508—1509 (англ.)

$Na^{22}$ был получен по р-ции $Al^{27}(p, 3p, 3n)Na^{22}$. Для отделения $Na^{22}$ использовано видоизменение описанного метода (РЖХим, 1956, 1068). Облученный Al растворен в $HCl + H_2O_2$. Р-р нейтрализован $NH_4OH$ и пропущен через катионит Амберлит IR = 120 (в колонне 2,5 *см*² × 30 *см*) со скоростью 8 *мл/мин*. При элюировании 0,4 н. HCl весь $Na^{22}$ содержался в первых 270 *мл* выходящего р-ра. Последний был упарен, вновь пропущен через регенерированную колонну, $Na^{22}$ вновь смыт с адсорбента, несколько раз обработан конц. $HNO_3$ и упарен досуха (для окисления органич. в-в), переведен в солянокислый р-р, упарен досуха и сильно нагрет (для удаления $NH_4Cl$). Из остатка ($Al_2O_3$) выщелачиванием водой выделено 99,8% $Na^{22}$ в радиохимически чистом виде. Уд. активность сухого препарата ~0,1 μ*мкюри*/γ. В. Левин

**33844. К вопросу о методах установления механизма соосаждения радиоэлементов с осадками плохо растворимых солей. Ратнер А. П.,** Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 4, 949—951

Дается анализ эксперим. методов изучения механизма соосаждения радиоэлементов с осадками плохо растворимых солей. Показано, что изучение зависимости величины адсорбции от конц-ии собственных ионов осадка позволяет различать виды адсорбции: первичную, вторичную и адсорбцию на осадках солей с молекулярной решеткой. Изучение влияния многовалентных ионов на процесс соосаждения радиоэлементов позволяет различать первичную и вторичную адсорбцию, но не позволяет различать первичную адсорбцию от сокристаллизации, как принималось ранее (Хан О. Прикладная радиохимия. Химиздат, 1947). Правильность развитых представлений подтверждена изучением адсорбции Ra на $PbSO_4$. Ю. Заверняев

**33845. Разделение изотопов урана с помощью разделительного сопла. Беккер, Шютте** (Entmischung der Uranisotope mit der Trenndüse. Becker E. W., Schütte R.), Z. Naturforsch., 1956, **11a**, № 8, 679—680 (нем.)

Исследовано разделение изотопов U с помощью разделительного сопла (РЖХим, 1956, 22856). Условия опытов: миним. диаметр круглого сопла 0,5 *мм*, расстояние между соплом и диафрагмой 0,15 *мм*, ширина диафрагмы 1,8 *мм*, давление при входе газа в сопло 10 *мм* рт. ст. В четырех опытах с $UF_6$ величина $\varepsilon_A = \{\%\ U^{235}$ в наружном протоке/% $U^{235}$ во внутреннем потоке$\} - 1$, равна 1,3 ± 0,2%. Приведенный элементарный разделительный эффект $\varepsilon_A\ m/\Delta m$ для U сопоставлен со значениями $\varepsilon_A\ m/\Delta m$ для массовых пар 45/44 и 46/44 в случае $CO_2$. В. Левин

**33846. Теория получения тяжелой воды. Титани, Кубота** (重水製造の理論. 千谷利三，久保田正雄)，化學と工業， Karaky то корё, Chem. and Chem. Ind., 1954, **7**, № 12, 496—499 (япон.)

Краткий обзор. Л. Левин

**33847. Тяжелая вода как замедлитель нейтронов и ее получение. Титани** (中性子減速劑としての重水とその製造・千谷利三)，化學工業, Karaky корё, Chem. Ind. (Tokyo), 1955, **6**, № 9, 797—799 (япон.)

Описание методов концентрирования тяжелой воды, их краткое теоретич. обоснование и оценка эффективности. Л. Левин

**33848. Обогащение изотопов хлора путем электролитического переноса в расплавленном хлориде свинца. Клемм, Лунден** (Isotopenanreicherung beim Chlor durch elektrolytische Überführung in geschmolzenem Bleichlorid. Klemm A., Lundén A.), Z. Naturfrosch., 1955, **10a**, № 4, 282—284 (нем.)

Разделение $Cl^{35}$ и $Cl^{37}$ в расплаве $PbCl_2$ методом электромиграции проводилось в электролизере из стекла пирекс; делительная трубка (ДТ) из стекла «супремакс» (длина 20 *см*, диам. 5,5 *мм*) заполнялась порошком из того же стекла. Катод — W-проволока; анод — расплавленный Pb; средняя сила тока 523 *ма*; напряжение 130 *в*; т-ра 520°. По охлаждении ДТ разрезалась на 5 проб, $PbCl_2$ растворялся кипячением с 30%-ным р-ром $CH_3COONH_4$, Cl определялся в виде AgCl и подвергался изотопному анализу путем облучения медленными нейтронами образцов AgCl и измерения активности $Cl^{38}$. За 7 суток 27 мин. содержание $Cl^{37}$ в анодном конце ДТ снизилось от 24,6% до 14%, откуда относительная разность скоростей миграции $(Cl^{35})^-$ и $(Cl^{37})^-$ равна 0,29±0,02%, массовый эффект $\mu^- = -0{,}052 \pm 0{,}03$; теоретич. значение $\mu^- = -0{,}139$ (РЖХим, 1955, 13655). По мнению авторов, механизм электромиграции ионов в расплаве более благоприятен для разделения катионов, чем анионов.

В. Любимов

**33849. Обогащение изотопов брома путем электролитического переноса в расплавленном бромиде свинца. Камерон, Герр, Херцог, Лунден** (Isotopen-Anreicherung beim Brom durch elektrolytische Überführung in geschmolzenem Bleibromid. Cameron A. E., Herr W., Herzog W., Lundén A.), Z. Naturforsch., 1956, **11a**, № 3, 203—205 (англ.)

Исследовалось разделение $Br^{79}$ и $Br^{81}$ в расплаве $PbBr_2$ методом электромиграции (см. пред. реф.). В течение 7,8 дней при 400° через расплав пропускался постоянный ток (447 *ма*; напряжение 180—185 *в*). При охлаждении трубка разрезалась на 7 частей. Содержание $Br^{79}$ в $PbBr_2$ у анода изменилось от 50,414± ±0,002% до 56,500±0,008; 55,5±1,0 и 55,6±1,0% соответственно для трех методов анализа: масс-спектрометрич. измерения; по активности $Br^{80m}$ и по активности $Br^{82}$ после облучения образцов медленными нейтронами. Для ионов $(Br^{79})^-$ и $(Br^{81})^-$ $\Delta w/w = 0{,}0011$, что соответствует $\mu^- = -0{,}044 \pm 0{,}001$. В. Любимов

**33850. Обогащение изотопов хлора при электролитическом переносе в расплавленном хлориде цинка. Лунден, Херцог** (Isotopenanreicherung bei Chlor durch elektrolytische Überführung in geschmolzenem Zinkchlorid. Lundén A., Herzog W.), Z. Naturforsch., 1956, **11a**, № 6, 520 (нем.)

Исследовалось разделение $Cl^{35}$ и $Cl^{37}$ в расплаве $ZnCl_2$ методом электромиграции (РЖХим, 1957, 33848). Через делительную трубку в течение 198 час. при 600° пропускался ток (3,6 *а см*⁻²; напряжение 415 *в*), после чего трубка разрезалась на 9 частей и подвергалась хим. и изотопному анализу. Содержание $Cl^{37}$ в катодном отделении снизилось с 24,6 до 17,55%. Для ионов $(Cl^{35})^-$ и $(Cl^{37})^-$ $\Delta\omega/\omega = 0{,}00241$, массовый эффект $\mu^- = -0{,}043 \pm 0{,}003$. В. Любимов

**33851. Влияние температуры на разделение изотопов под влиянием постоянного тока в расплавленном галлии. Гольдман, Ниф, Рот** (Influence de la température sur la séparation isotopique sous l'effet du courant continu dans le gallium fondu. Goldman Maurice, Nief Guy, Roth Étienne), C. r. Acad. sci., 1956, **243**, № 19, 1414—1416 (франц.)

В продолжение ранее опубликованных работ (РЖХим, 1955, 11263) исследовалось влияние т-ры на коэфф. разделения (КР) изотопов Ga в расплавленном Ga. Через делительную трубку с Ga длиной 20 *см*, диам. 0,2—0,3 *мм* в течение 15—30 дней пропускался

постоянный ток (3—4 *а*). При повышении т-ры от 325 до 500° К. КР увеличился от 0,049 до 0,077; зависимость КР от т-ры линейная, тогда как по теории, опубликованной ранее (РЖХим, 1957, 26036), КР должен быть пропорционален $T^{-3}$. В. Любимов

33852. **Приготовление меченых органических веществ при помощи ускоренного трития. Волфганг, Пратт, Роуленд** (Production of labeled organic material with accelerated tritium. Wolfgang Richard, Pratt Thomas, Rowland F. S.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 19, 5132 (англ.)

Предложена методика введения $T^3$ в органич. молекулы. В цилиндрич. разрядной трубке (РТ) с электродами. диам. ~ 50 *мм*, расположенными на расстоянии ~ 25 *мм*, на катод наносится тонким слоем ~ 20 *мг* в-ва, подлежащего облучению, в РТ вводится $T_2$ до давл. 0,03—0,06 *мм* рт. ст., и в течение ~ 0,5 часа происходит электрич. разряд (500 *в*, ~100 *µа*). Уд. активность каждого из 11 облученных органич. соединений составляла ~0,1 *мкюри мг*$^{-1}$; уд. активность бензойной к-ты, находившейся на катоде в присутствии $T_2$ без разряда, оказалась меньше в ~ $10^3$ — $10^4$ раз. В. Любимов

33853. **Приготовление и поддержание стандартов радиоактивности. Манн** (The preparation and maintenance of standards of radioactivity. Mann W. B.), Internat. J. Appl. Radiat. and Isotopes, 1956, **1**, № 1/2, 3—23 (англ.; рез. франц., русс., нем.)

Рассмотрены методы эталонирования радиоизотопов. Препараты Ra сравниваются по их γ-излучению, калориметрически или по активности выделяющегося Rn (вторичное эталонирование). Для искусств. β-излучателей с граничной энергией > 300 *кэв* наилучший метод определения абс. активности (первичное эталонирование (ПЭ) — 4π-ный β-счет в пропорциональной или гейгеровской области. Недавно для абс. измерения активности применен 4π-ный счет сцинтилляций от двух кристаллов антрацена, между которыми зажат источник. Для ПЭ применяют метод измерения заряда, переносимого β-частицами за определенное время. Для ПЭ β-излучателей с низкой энергией применяют методы измерения активности газа и калориметрический. Для ПЭ γ-излучателей применяют методы β—γ- и γ—γ-совпадений. Рассмотрены методы вторичного эталонирования (сравнения стандартов между собой). Приведен перечень стандартов радиоизотопов, выпускаемых Национальным Бюро Стандартов (США). В. Левин

33854. **Новый канадский первичный радиевый эталон. Гаррет, Гейгер** (A new Canadian primary radium standard. Garrett C., Geiger K. W.), Canad. J. Phys., 1956, **34**, № 10, 1075—1076 (англ.)

В Канаде получен новый первичный радиевый эталон из числа приготовленных Хонигшмидтом в 1945 г. Приведен результат сопоставления старого эталона (№ 13) с новым. В. Левин

33855. **Эманационное определение изотопов радия в присутствии железа, кальция и других элементов. Чайкин П. И., Гумбар К. К., Зарезакина А. К.,** Информ. сб. Всес. н.-и. геол. ин-т, 1956, № 4, 138—139

В целях ускорения в 2—3 раза хим. части радиохим. анализа изотопов $Ra^{224}$ и $Ra^{226}$ в природных объектах эманационным методом усовершенствована предложенная ранее методика (Старик И. Е., Анализ минерального сырья, ОНТИ, 1936). После сплавления образцов весом до 3—5 *г* и выщелачивания плава водой осадок на пористом стеклянном фильтре промывается р-ром соды и растворяется в 30 *мл* HCl; при большом содержании Fe и Ca может выпасть кремневая к-та, которая не мешает радиохим. анализу; отклонения от метода И. Е. Старика не превышали ±3%. В. Любимов

33856. **Метод определения концентрации $O^{18}$ в кислороде органических соединений. Риттенберг, Понтикорво** (A method for the determination of the $O^{18}$ concentration of the oxygen of organic compounds. Rittenberg D., Ponticorvo Laura), Internat. J. Appl. Radiat. and Isotopes, 1956, **1**, № 3, 208—214 (англ.; рез. франц., русс., нем.)

Органич. в-ва, содержащие кислород, окисляют до $CO_2$ нагреванием в запаянной трубке с 50—100 *мг* $HgCl_2$ (или с $Cu_2Cl_2$ или действием $Cl_2$) при 360—530° в течение 1 часа. Полученная $CO_2$ используется для масс-спектрометрич. определения содержания $O^{18}$. Примесь HCl удаляют при помощи р-ции с хинолином. Приведенные данные анализа этим методом ряда органич. соединений хорошо совпадают с результатами, полученными другими методами. В. Левин

33857. **Применение радиоактивных изотопов в Финляндии. Лиэто** (Eräitä näkökohtia radioaktiivisista isotoopeista sekä isotooppien tähänastisista sovellutuksista maassamme. Lieto J. V.), Tekn. kemian aikakauslehti, 1956, **13**, № 18, 599—600 (фин.; рез. англ.)

---

**См. также:** Радиоактивн. св-ва 33481, 33482, 33484, 33485. Изотопные эффекты 33596, 34000, 34001, 34010, 34098. Изотопный обмен 33976. Измерение активности 34787, 34811, 34812, 34816, 34817. Применения: в исслед. кинетики и механизма р-ций 33960, 34032, 34049, 34960; в физ. процессах 33706; в биохимии 10361—10363Бх, 10637Бх, 10644Бх, 10692Бх, 10706Бх, 10746Бх, 10750Бх, 10757Бх, 10777Бх, 10810Бх, 10891Бх, 10940Бх, 10941Бх, 10944Бх, 10947Бх, 10971Бх, 10987Бх, 10989Бх, 11048Бх, 11066Бх, 11079Бх, 11084Бх; 11087Бх, 11095Бх, 11097Бх, 11102Бх, 11108Бх, 11112Бх, 11113Бх, 11118Бх, 11119Бх, 11124Бх, 11128Бх, 11130Бх, 11132Бх, 11161Бх, 11167Бх, 11188Бх, 11379Бх, 11392Бх, 11396Бх, 11398Бх, 11421Бх, 11424Бх, 11428Бх, 11437Бх, 11548Бх, 11659Бх; в пром-сти 35176; в аналит. химии 34676, 34677, 34712, 34739. Хим.-технол. вопросы ядерной техники 34880. Изотопы в геохимии 34170, 34184, 34232, 34702. Др. вопр. 33525, 33603, 34021, 34039, 34810, 35233, 36292

## ТЕРМОДИНАМИКА, ТЕРМОХИМИЯ. РАВНОВЕСИЯ. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ. ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

Редактор *В. А. Соколов*

33858. **Термодинамическая теория гальваномагнитных и термомагнитных эффектов. Фиески** (Thermodynamical theory of galvanomagnetic and thermomagnetic phenomena. Fieschi R.), Nuovo cimento, 1955, **2**, Suppl. № 4, **1168**—1170 (англ.)

Рассматриваются термодинамич. ур-ния переноса заряда и энтропии с учетом движения ионов кристаллич. решетки. Учитывается наличие магнитного поля. Термодинамич. силы выражаются через градиенты т-ры, хим. потенциала и скалярного потенциала электрич. поля. Находятся выражения для потоков заряда и энтропии через эти же величины. Показано, что ур-ния, полученные автором ранее (РЖХим, 1956, 9284), эквивалентны ур-ниям, данным в работах, опубликованных ранее (Groot S. R. de Thermodynamics of irreversible processes. Amsterdam, New York, 1951; Callen H. B., Phys. Rev., 1948, **73**, 1349; 1952, **85**, 16; РЖХим, 1955, 54599). Ф. Б.

33859. **Классификация и определение понятия системы в химической термодинамике. Томасси** (Propozycja klasylikacji i definicji układów dla celów termodynamiki chemicznej. Tomassi Witold), Roczn. Chem., 1956, **30**, № 1, 307—309 (польск.; рез. англ.)

Предлагается называть: а) открытой системой — систему, обменивающуюся со средой массой в кол-вах, наблюдаемых при помощи весов; б) замкнутой системой — систему, не обменивающуюся ни массой, ни энергией; в) полузамкнутой системой — систему, до сих пор называвшуюся «замкнутая система с точки зрения массы». J. Stecki

**33860. Вычисление нулевой энергии твердого гелия. Морита** (固體ヘリウムの零點エネルギーの計算・守田徹), 物性論研究, Буссэйрон кэнкю, 1956, № 100, 66—75 (япон.; рез. англ.)

Развит метод вычисления нулевой энергии простых в-в. Вычисленное значение нулевой энергии твердого гелия значительно выше экспериментального. Автор объясняет это расхождение пренебрежением корреляцией молекулярных положений в соседних ячейках. А. Золотаровский

**33861. К общей теории статистического равновесия системы взаимодействующих частиц. Глауберман А. Е.,** Ж. эксперим. и теор. физики, 1956, **30**, № 6, 1084—1091

В развитие предыдущей работы автора (РЖХим, 1955, 25751) получены ур-ния для равновесных функций распределения $f_s(t, \mathbf{x}^1, ..., \mathbf{x}^s, \mathbf{y}^1, ..., \mathbf{y}^s)$, где $\mathbf{x}^i$ и $\mathbf{y}^i$ — векторы положений и скоростей частиц. Доказана возможность вывести эти ур-ния из общих динамич. ур-ний без предположения о каноничности исходного равновесного распределения, если наложить ряд физ. условий типа условий ослабления корреляции при увеличении расстояний между частицами. Рассмотрен вопрос о применимости этой теоремы в зависимости от вида межчастичного потенциала и от плотности системы. Показано, что гироскопич. силы не нарушают равновесного состояния системы. В. Урбах

**33862. Вычисление теплоемкости органических жидкостей. Сакиадис, Котс** (Prediction of specific heat of organic liquids. Sakiadis Byron C., Coates Jesse), A. I. Ch E. Journal, 1956, **2**, № 1, 88—93 (англ.)

Для расчета $C_v$ и $C_p$ органических жидкостей предложено пользоваться ур-ниями $C_v = (6 + n_{r'}) R + \Sigma_i q_i f_{E_{\nu_i}} + [(3n - 6 - n_{r'} - \Sigma q_i) / \Sigma_{q_i}] S \cdot \Sigma_i q_i f_{E_{\delta_i}}$ (1) и $C_p / C_v = 1 + T\beta^2 U_s^2 / C_p$ (2), где $n_{r'}$ — число связей, вокруг которых возможно внутреннее вращение, $\Sigma_{q_i}$ — общее число связей, $f_{E_{\nu_i}}$ и $f_{E_{\delta_i}}$ — вклад изгибающих и растягивающих колебаний, $\beta$ — коэфф. термич. расширения, $U_s$ — скорость звука, $S$ — поправочный множитель, значения которого в зависимости от молекулярного веса для различных алифатических и ароматических гомологических рядов приведены в графич. форме. Ур-ния были проверены для $t° = 20°$ применительно к 100 различным органическим жидкостям. Среднее и максим. расхождения между вычисленными и экспериментальными значениями $C_p$ равны соответственно $\pm 1,5$ и $\pm 4,0\%$. Расчет произведен для 4 жидкостей при низких (от $-70°$ до $+10°$ С) и для 3 — при высоких (выше $+20°$) т-рах. Указано, что для первых (1—2) членов ряда расчет не может привести к удовлетворительным результатам. Предложен также метод вычисленчя $C_p = f(T)$ для углеводородов, основанный на применении теории соответственных состояний (зависимость доли $C_p$ для различных типов связей и атомных групп от приведенной т-ры). Для 32 жидкостей (100 точек) среднее и максим. отклонения вычисленных значений $C_p$ от экспериментальных равны соответственно $\pm 0,9$ и $\pm 2,7$. Оба метода иллюстрированы примерами. С. Бык

**33863. Теплоемкость твердого кислорода между 20 и 4° К. Кострюкова М. О.,** Ж. эксперим. и теор. физики, 1956, **30**, № 6, 1162—1164

Измерена теплоемкость $C$ твердого кислорода между 4 и 20° К. Использовался калориметр, аналогичный описанному ранее (РЖХим, 1954, 12478; 1955, 5269). Результаты измерений представлены таблицей и графиком в координатах $C/T - T^2$. В изученном интервале т-р $C$ плавно растет с т-рой, причем, начиная с 5° К, наступает отклонение от $T^3$ — зависимости, обнаруженной при измерениях между 4 и 1,6° К (РЖХим, 1954, 12478). Плавный характер изменения $C$ между 4 и 10° К свидетельствует об отсутствии антиферромагнитного превращения в указанной области т-р, существование которого предполагалось ранее (см. пред. ссылку). Ю. Заверняев

**33864. Теплоемкость серебра ниже 4,2° К. Рейн** Heat capacity of silver below 4,2° K. Rayne J. A.), Proc. Phys. Soc., 1956, **B69**, № 4, 482—483 (англ.)

Измерена мольная теплоемкость $C$ серебра (99,99%) при т-рах $< 4,2°$ К. $C$ складывается из электронной и решеточной теплоемкостей по известной ф-ле: $C = \gamma T + A (T/\Theta)^3$. Получено: $\gamma = (0,613 \pm 0,005) \times 10^{-3}$ *дж · моль*$^{-1}$ · *град*$^{-2}$, $\Theta = (226,2 + 0,3)°$ К. См. же РЖХим, 1956, 25072, 64428. Ш. Коган

**33865. Теплоемкость и энтропия триметилсульфонилметана. Дейвис, Стейвли** (Heat capacity and entropy of trimethylsulphonylmethane. Davies T., Staveley L. A. K.), J. Chem. Soc., 1956, July, 2563 (англ.)

Измерена молярная теплоемкость $C_p$ кристаллич. триметилсульфонилметана от 22° К до комнатной т-ры, с точностью $\pm 0,3\%$ выше 60° К и $\pm 1\%$ ниже 60° К. При 22,01° К $C_p = 4,29$ *кал/моль град*; при 292,71° К $C_p = 63,65$ *кал/моль град*. График зависимости $C_p$ от т-ры не обнаруживает точки превращения и заметных аномалий. Так как обнаружено диффузное рассеяние рентгеновских лучей как при 78, так и при 295° К, нарушение кристаллич. решетки должно иметь место на всем интервале измерений $C_p$. По-видимому, твердое в-во имеет остаточную энтропию при 0° К. Полученная из измерений $C_p$ разность энтропий между 0° К и 298,16° К равна 72,8 энтр. ед. ее составляющая между 0° К и 20° К была определена графич. экстраполяцией в 2,4 энтр. ед. Ю. Вырский

**33866. Точная, простая формула для коэффициента активности паров. Элрод** (An accurate simple formula for the activity coefficient of vapors. Elrod H. G., Jr), Industr. and Engng Chem., 1955, **47**, № 10, 2199—2200 (англ.)

Исходя из ур-ния состояния с вириальными коэфф., дан вывод ф-лы для расчета коэфф. активности паров, справедливый при всех давлениях меньше критического: $\gamma \equiv (f/p) = 1/(2 - pv/RT)$, где $\gamma$ — коэфф. активности, $f$ — летучесть, $p$ — давление, $R$ — газовая постоянная, $T$ — абс. т-ра, $v$ — объем моля. Отклонение подсчитанных значений $\gamma$ от эксперим. достигает 1% только при $pv/RT < 0,5$, т. е. вблизи крит. точки. Э. Чудинов

**33867. Расчет энергии гидратации катионов. Михайлов В. А., Дракин С. И.,** Ж. физ. химии, 1955, **29**, № 12, 2133—2144

Вычислены теплоты гидратации ($\Delta H$) и свобо ные энергии гидратации ($\Delta Z$) для ряда ионов на основании эксперим. данных (по величинам энергии решетки и теплот растворения солей). В основу теоретич. метода вычисления $\Delta Z$ катионов положен метод Ли и Тай (Lee F. H., Tai Y. K., J. Chinese Chem. Soc., 1941, **8**, 184). Для учета изменения диэлектрич. постоянной

воды, обусловленного действием электрич. поля иона, выведено ур-ние $\varepsilon = [(0{,}534 + 0{,}322\, r^2/z)/(0{,}617 - 0{,}161\, r^2/z + 0{,}00244\, r^4/z^2)] + 2$ (1), где $r$ — расстояние от точечного заряда, $z$ — заряд иона. Ур-ние (1) справедливо лишь для $r$, не превышающих некоторой величины ($r_z$). При $r > r_z$ $\varepsilon$ постоянна и равна 78,5. Полученные по ур-нию (1) значения $\varepsilon$ были использованы для вычисления энергии ионизации атома в р-ре ($I$ путем) графич. интегрирования выражений типа $I = N\int_{r_i}^{\infty}(e^2/\varepsilon r^2 - A/r^{n+1})\,dr$ (2), где $e$ — заряд электрона, $N$ — число Авогадро, $A$ и $r$ — постоянные. Работа образования полости в жидкости ($A_n$) вычислялась по ур-нию $A_n = 4\pi N\sigma r_{aq}^2$ (3), где $\sigma$ — поверхностная энергия жидкости, равная половине теплоты испарения, а $r_{aq}$ — радиус иона в р-ре (для катиона $r_{aq}$ на 0,28 A больше, чем кристаллохим. радиус). Вычисленные значения $\Delta Z$ для ионов с электронной конфигурацией атомов инертных газов отличаются от экспериментальных, как правило, лишь на несколько процентов. Исключение составляют ионы лития и бериллия, где отклонения превышают 10%, что объясняется образованием ковалентной связи между указанными ионами и молекулами $H_2O$. Для ионов с другими электронными конфигурациями между вычисленными и эксперим. значениями $\Delta Z$ имеет место систематич. расхождение, обусловленное неучетом при расчете $I$ квантово-механического взаимодействия электронов.

К. Яцимирский

**33868. Определение равновесия молекулярной ассоциации из данных по измерению распределения и сходных измерений. Дейвис, Халлам** (The determination of molecular association equilibria from distribution and related measurements. Davies Mansel, Hallam H. E.), J. Chem. Educ., 1956, **33**, № 7, 322—327 (англ.)

Выведена связь константы распределения растворенного в-ва между двумя несмешивающимися жидкостями с константой его ассоциации в одном из р-рителей и вычислены константы димеризации $CH_3COOH$ и HCN в бензоле. Обобщен графич. метод Гросса и Шварца оценки равновесия ассоциации по данным о распределении. Соотношение полученных с его помощью данных с полученными другими методами иллюстрируется на примере димеризации $CH_3COOH$ и HCN в бензоле и тримеризации ацетамида в хлороформе. Использованы полученные ранее (Kreuzer J., Z. phys. Chem., 1943, **B53**, 213) зависимости, касающиеся применения закона действия масс к ассоциационному равновесию.

Ю. Вырский

**33869. Энтальпия образования арсина. Ария С. М., Морозова М. П., Хуан Цзи-тао,** Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 7, 1813—1815

С целью уточнения величины энтальпии образования ($\Delta H$) $AsH_3$ проведено калориметрич. определение энтальпий р-ций $Mg_3As_2$ с разб. соляной к-той, содержащей KJ и $J_2$, и энтальпии смешения р-ра $H_3AsO_4$ с разб. соляной к-той, содержащей KJ и $J_2$. $\Delta H = 18 \pm 1{,}5$ *ккал/моль* (при 298° K). $\Delta H$ водородных соединений элементов главной подгруппы V группы является почти линейной функцией порядкового номера.

Г. Бабкин

**33870. Теплоты образования нитрида ниобия, нитрида тантала и нитрида циркония из калориметрического определения теплот сгорания. Ма, Геллерт** (Heats of formation of niobium nitride, tantalum nitride and zirconium nitride from combustion calorimetry. Mah Alla D., Gellert Norma L.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 14, 3261—3263 (англ.)

Нитриды Nb, Ta и Zr, полученные из металлов и $N_2$, сжигались в $O_2$ в калориметрич. бомбе под давл. 30 *атм* при 30°. Продукты сгорания исследовались рентгенографически. Найдено $\Delta H_{298}$ для сгорания (*кал/г*) и образования (*ккал/моль*): NbN 1592,8; $-56{,}8 \pm 0{,}4$; TaN 943,0; $-60{,}0 \pm 0{,}6$; ZrN 1652,6; $-87{,}3 \pm 0{,}4$; для теплот образования окислов приняты величины, опубликованные ранее (РЖХим, 1955, 11275).

Б. Анваер

**33871. Теплота сгорания *три*-(*втор*-бутил)-борана. Хейсли, Гарретт, Сислер** (The heat of combustion of tri-*sec*-butylborane. Haseley E. A., Garrett A. B., Sisler Harry H.), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 8, 1136—1137 (англ.)

Теплота сгорания *три*-(*втор*-бутил)-борана (**I**) определена калориметрически с учетом поправок на переход борной к-ты в $B_2O_3$ и на несгоревшие B и C. Последние в работе, опубликованной ранее (РЖХим, 1956, 21923), не учитывались. Найдено $\Delta H$ (сожж.) = $= 2130 \pm 6$ *ккал/моль*. Для теплоты образования **I** получено значение $\Delta H$ (образ.) = $-75$ *ккал/моль*.

Л. Резницкий

**33872. Термодинамические свойства разбавленных амальгам щелочных металлов. Фридман, Шаг** (The thermodynamic properties of dilute alkali metal amalgams. Friedman Harold L., Schug Kenneth), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 16, 3881—3888 (англ.)

Исследованы термодинамич. свойства тройных амальгам, содержащих Na с K, Rb, Cs или Sr, методом распределения щел. металла между амальгамной фазой и водн. р-ром электролита. Полученные результаты в соответствии с литературными данными дают сведения о свойствах двойных амальгам K, Rb, Cs и Sr, об образовании амальгам щел. металлов из элементов и их отклонений от закона Рауля. Для процесса M(Hg)→$M^+$ (газ) + $e^-$(газ) $\Delta H$ уменьшается от Li к Cs, а $\Delta S$ сильно возрастает, достигая для Cs + 30 энтр. ед. Это, наряду с некоторыми другими свойствами амальгам, согласуется с гипотезой ионизации щел. металлов в амальгамах, причем только электрон стремится перейти в Hg из газовой фазы, в то время как положительные ионы тем сильнее стремятся покинуть амальгаму, чем больше размеры иона. Последняя тенденция, однако, преодолевается электростатич. силами, обеспечивающими электронейтральность фазы. Выражения для коэфф. активности ($\gamma$) в амальгамах согласуются с представлениями Брёнстеда о взаимодействии электронов с положительными ионами в амальгаме. Температурные коэфф. $\gamma$ отражают большие энтропийные эффекты сольватации.

Ю. Вырский

**33873. Теплота разложения $Ca_3SiO_5$ на $\beta$-$Ca_2SiO_4$ и окись кальция. Брунауэр, Кантро, Уэйз** (The heat of decomposition of tricalcium silicate into $\beta$-dicalcium silicate and calcium oxide. Brunauer Stephen, Kantro D. L., Weise C. H.), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 6, 771—774 (англ.)

В описанном ранее калориметре (Verbeck G. J., Foster C. W., Proc. Amer. Soc. Test. Mater., 1950, **50**, 1235) определены теплоты растворения $Ca_3SiO_5$ (**I**) и эквимолекулярной смеси $\beta$-$Ca_2SiO_4$ (**II**) и CaO (**III**) в смеси к-т HF и $HNO_3$. Чистота препаратов определена хим. анализом, описанным ранее (РЖХим, 1955, 51447): **I** 99,07%; **II** 97,15%, в **III** содержалось лишь ~0,2% MgO. При определении теплот растворения состав и конц-ия смеси к-т не изменялись, а соотношения навесок **I** и смеси **II** с **III** варьировались в пределах от 1 до 10. Для равных по весу образцов **I** и смеси **II** с **III** разность между теплотами их растворения ($D$), равная (с обратным знаком) теплоте разложения **I** на **II** и **III**, в первом приближении сохраняется постоянной. Небольшие колебания $D$ отнесены за счет эксперим. ошибок; возможна и некоторая неидентичность

конечных р-ров. Результаты измерений для различных навесок собраны в 16 серий, из которых средняя величина *D* составляет 9,15±0,23 *кал/г*. С учетом теплот растворения примесей *D* = 9,04 *кал/г* или 2100± ±200 *кал/моль*. Показано, что при использовании для расчета *D* теплот растворения **II** и **III**, измеренных раздельно (см. первую ссылку), величина *D* зависит от веса растворенного образца и может быть правильно определена только при небольших навесках.

В. Колесов

**33874. Некоторые термодинамические свойства жидкого хлористого этила. Гилберт, Лейгман** (Some thermodynamic properties of luquid chloroethane. Gilbert James W., Lagemann Robert T.), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 6, 804—805 (англ.)

Измерены скорость звука (частота 500 *кгц*) в $C_2H_5Cl$ (для т-р от −14 до +12°). Метод аналогичен опубликованному (McMillan D. R., Lagemann R. T., J. Acoust. Soc. America, 1947, **19**, 956). При этих же т-рах измерялась плотность. На основании полученных данных и с использованием литературных значений $C_p$ вычислены для указанных т-р коэфф. расширения, адиабатич. и изотермич. сжимаемости, а также $C_v$ и $\gamma = C_p/C_v$.

В. Урбах

**33875. Данные по термодинамике реакций переноса водорода, происходящих в смешанной фазе. Рабо, Секей** (Data for the thermodynamics of mydrogen-transfer reactions proceeding in mixed Phase. Rabó Gy, Székely A.), Acta, chim. Acad. sci. hung., 1955, **5**, № 3-4, 453—476 (англ.; рез. русс., нем.)

С целью изучения возможности получения искусственного жидкого топлива рассмотрено с термодинамич. точки зрения применение тетралина (**I**) и других углеводородов в качестве доноров водорода в р-циях с олефинами, имеющими большой мол. вес. Методом, описанным ранее (РЖХим, 1956, 50151), рассчитано равновесие дегидрогенизации **I** в газовой фазе 1) $C_{10}H_{12} \rightleftarrows C_{10}H_8 + 2H_2$; константа равновесия $K_a = 13{,}65 - 7{,}35 \cdot 10^3\ T^{-1}$. Вычислены степени превращения в зависимости от т-ры при 50 и 100 *ат*. Рассчитаны также равновесия дегидрогенизации **I**, в газовой фазе: а) в присутствии акцептора водорода; б) в присутствии избытка водорода, 2) в гетерог. системе (Г + Ж), в том числе в присутствии инертных разбавителей (типа парафинов). Авторы делают вывод, что **I** в присутствии соединения, способного при 400—460° присоединять водород, под давл. 50—100 *ат* с большой конверсией подвергается дегидрогенизации, причем р-ция в значительной мере происходит в жидкой фазе. Освобождающийся в жидкой фазе водород насыщает нестабильные продукты разложения, препятствуя коксообразованию.

И. Левитин

**33876. Исправленные теплоты сгорания органических соединений йода. Смит** (Corrected heats of combustion of organic iodine compounds. Smith Lennart), Acta chem. scand., 1956, **10**, № 5, 884—886 (англ.)

Введены поправки (на теплоту растворения, образующейся при сгорании $CO_2$ в $H_2O$, и на взвешивание в вакууме) в величины теплот сгорания органич. соединений J. Исправленные значения теплот сгорания в *кал/г*: жидкости — йодбензол 3737,2±0,6; йодтолуол (*орто*) 4197,9±0,6; (*мета*) 4198,8±0,4; (*пара*) 4186,0±1,2; йодметилбензоат (**I**) (*орто*) 3560±1,5; дийодбензол (**II**) (*орто*) 2258,4±0,4; α-йоднафталин 4791,0±1,5; йодциклогексан 4358,2±0,9; твердые — йодбензойная к-та (*орто*) 3051,5±0,4; (*мета*) 3037,7±0,6; (*пара*) 3038,2±0,8; **I** (*мета*) 3528,9±0,6; (*пара*) 3521,2±0,9; **II** (*орто*) 2248,1± ±1,2; (*мета*) 2258,6±1,7; (*пара*) 2239,5±1,0; йодфенол (*орто*) 3235,6±1,4; (*мета*) 3236,8±1,2; (*пара*) 3236,2±1,0; β-йоднафталин 4775,3±1,8.

Б. Анваер

**33877. Полимеры гликокола. II. Теплота и энтропия образования пептидной связи в полиглицине. Мегги** (Glycine peptides. Part II. The heat and entropy of formation of the peptide bond in polyglycine. Meggy A. B.), J. Chem. Soc., 1956, June, 1444—1454 (англ.)

Полимеризация пиперазиндиона-2,5 в полиглицин изучена при 140°. Она заканчивается за 2 дня, необратимое разложение незначительно. Низший предел конц-ии диона, необходимой для полимеризации, 11,5—14,3 *г* на 100 *г* воды. $\Delta G$ р-ции дион (тв.) → полимер (тв.) между 0,11 и −0,31 *ккал/моль* и мало изменяется с т-рой (часть I, РЖХим, 1954, 27121), теплота и энтропия ее малы. Р-ция катализируется 10% глицилглицина, к-тами, основаниями и, менее эффективно, глицином и аланином. Степень полимеризации при 100—180° изменяется от 8 до 13, а константы полимеризации — от 48 до 130. Вычисленные из температурной зависимости $\lg K = 3{,}72 - 725/T$ теплота и энтропия образования пептидной связи в твердом полиглицине равны соответственно 3,3 *ккал/моль* и **17** энтр. ед. Выше 140° глицин также полимеризуется в полиглицин. $\Delta G = 0{,}89$ *ккал/моль*, $\Delta H = 3{,}3$ *ккал/моль*, $\Delta S = 5{,}9$ энтр. ед. Принимая, что те же значения соответствуют образованию пептидных связей из других аминокислот, автор приходит к выводу, что синтез протеинов в биологич. условиях термодинамически возможен, если сопровождается гидролизом аденозинтрифосфата, пиро- или полифосфата.

Ю. Вырский

**33878. Давление пара и диэлектрическая проницаемость диборана. Уэрт, Палмер** (Vapor pressure and dielectric constant of diborane. Wirth Henry E., Palmer Emiel D.), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 7, 911—913 (англ.)

Измерено давление пара диборана (**I**); результаты представлены таблицей и ур-ниями: $\lg p$ (*мм*) = 6,9681—674,82/(*T* — 15,02) в интервале 108—150° К и $\lg p$ (*мм*) = 6,61885 — 583,120/(*T*—24,63) в интервале 150—181° К. Найдены 2 точки плавления **I**; 108,30 ± ± 0,02° К и 108,14 ± 0,02° К. Авторы полагают, что эти точки соответствуют двум различным твердым фазам **I** — стабильной и метастабильной; прямых переходов между этими твердыми фазами не обнаружено. Вычисленная точка кипения (*T* (кип.)) 180,63±0,02° К. Теплота парообразования при *T* (кип.) равна 3413 *кал/моль*. Измерены значения диэлектрич. проницаемости ε жидкого **I**; ε = 2,3721—0,002765 *T* (±0,05%). Мол. поляризация в исследованном интервале т-р имеет постоянное значение 14,29 *см*³.

В. Урбах

**33879. Определение упругости насыщенного пара $UCl_4$ и упругости диспропорционирования $UOCl_2$. Щукарев С. А., Василькова И. В., Ефимов А. И., Кирдяшев В. П.**, Ж. неорган. химии, 1956, **1**, № 10, 2272—2277

Методом Кнудсена определено при 425—542° давление пара $UCl_4$, образующегося по р-ции диспропорционирования $2UOCl_2 \rightleftarrows UCl_4$ (газ.) + $UO_2$. Результаты измерений представлены ур-нием $\lg p$ (*мм* рт. ст.) = 12,816—11717/*T*. Из эксперим. данных вычислены $\Delta H = 53{,}8$ *ккал/моль*, $\Delta F_{298}^{\circ} = 40{,}1$ *ккал/моль*, $\Delta S_{298} = 45{,}0$ энтр. ед., $\Delta F^{\circ} = 53605 - 45{,}45\ T$. Экспериментально проверено давление насыщ. пара твердого $UCl_4$, $\lg p$ (*мм* рт. ст.) = 13,07—10262/*T* при 358—435°. Подробно описана аппаратура.

А. Золотаревский

**33880. О равновесии раствор — пар в системе бензол — циклогексан — изопропиловый спирт. Сторонкин А. В., Морачевский А. Г.**, Ж. физ. химии, 1956, **30**, № 6, 1297—1307 (рез. англ.)

Экспериментально изучено (описана методика) равновесие между р-ром и паром в системе бензол —

циклогексан — изопропиловый спирт. Полученные данные подтвердили сделанный ранее на основании общих положений вывод о наличии в тройных системах областей неподчинения 1-му закону Коновалова (РЖХим, 1957, 14636). Ю. Заверняев

**33881. Равновесие жидкость — пар системы бензол — циклогексан — метилэтилкетон при атмосферном и более высоких давлениях. Свами, Кумаркришна-Рао, Рао** (Vapour-liquid equlibria of benzene-cyclohexane-methyl ethyl ketone system at atmospheric & super-atmospheric pressures. Swami D. R., Kumarkrishna Rao V. N., Rao M. Narasinga), J. Scient. and Industr. Res., 1956, **(B—C) 15**, № 9, B550—B551 (англ.)

Исследование проведено с тремя двойными системами и тройной системой при давл. 1—13 *кг/см²*. В изученном интервале давлений двойные системы имеют азеотропный характер; система $C_6H_6 — CH_3COC_2H_5$ при давл. > 8,8 *кГ/см²* перестает быть азеотропной. Тройная система не обнаруживает азеотропного характера даже при атмосферном давлении. И. Гуревич

**33882. Равновесие жидкость — пар в системе ацетонитрил — вода. Маслан, Стоддард** (Acetonitrile — water liquid — vapor equilibrium. Maslan F. D., Stoddard E. A., Jr), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 8, 1146—1147 (англ.)

Исследовано равновесие жидкость — пар в системе ацетонитрил — вода при $p = 760 \pm 15$ *мм* рт. ст. Опыты проводились в приборе типа Отмера. Состав равновесных фаз определялся путем измерения их плотности весами Вестфаля. Полученные данные приведены в таблице и на диаграмме $y — x$. Найден азеотроп с т. кип. 76,8°, содержащий 83,5 вес. % ацетонитрила. Показана применимость ур-ний Ван-Лаара к исследованной системе. С. Бык

**33883. Диаграмма температура кипения — состав для системы 1,4-диоксан — -бутиловый спирт. Мак-Кормак, Уокап, Раш** (Boiling point — composition diagram for the system 1,4-dioxane — *n*-butyl alcohol. McCormack James B., Walkup John H., Rush R. I.), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 6, 826 (англ.)

Исследовано равновесие жидкость — пар в системе 1,4-диоксан — *н*-бутиловый спирт при $p = 760$ *мм* рт. ст. Измерения проводились на описанном ранее (Othmer D. F., Analyt. Chem., 1948, **20**, 763) приборе. Т-ра кипения определялась с точностью ±0,05°; анализ равновесных фаз проводился рефрактометрически. На основании полученных данных построена диаграмма т-ра кипения — состав. С. Бык

**33884. Равновесие между сернистым газом и растворами бисульфита кальция. Кузьминых И. Н., Бабушкина М. Д.**, Ж. прикл. химии, 1956, **29**, № 10, 1488—1493

Измерены давления пара $SO_2$ над р-рами бисульфита кальция, насыщ. по сульфиту, при т-рах от 4,5 до 60°. Измерения проводились описанными ранее (РЖХим, 1955, 31206) динамич. методами. Полученные данные приведены в таблице и в виде кривых давления пара. Переход $CaSO_3 \cdot 2H_2O \rightleftarrows CaSO_3 \cdot 0,5H_2O$ происходит при 37°. Сопоставление полученных результатов с опубликованными ранее (Conrad F., Beuschlein W., J. Amer. Chem. Soc., 1934, 56, 2554) данными показывает значительное расхождение, обусловленное тем, что р-ры, примененные в исследовании Конрада и Бешлейна, не были насыщены сульфитом. С. Бык

**33885. Равновесие окислов азота над растворами аммиачной селитры. Перов Е. В., Харитонов Б. И.**, Тр. Новочеркас. политехн. ин-та, 1956, **41(55)**, 85—89

Исследовано равновесие окислов азота над р-рами аммиачной селитры в азотной к-те при разных т-рах и различных конц-иях $NH_4NO_3$ и $HNO_3$ в р-ре. Парц. давления окиси и двуокиси азота над указанными р-рами определялись статич. и динамич. методами. Описаны аппаратура и методики проведения опытов и анализа. Измерения проводились при а) конц-ии $HNO_3$ в р-ре 5 вес. %, т-рах, 5, 20, 77° и конц-иях $NH_4NO_3$ (13—60 вес. %); б) конц-иях $HNO_3$ от 5 до 47 вес. %, конц-иях $NH_4NO_3$ (12—60 вес. %) и т-рах 16—60°. На основании полученных данных вычислены значения $lgk_1$, где $k_1 = p_{NO}/p_{NO_2}$. Найденные значения $\lg k_1$ для р-ров $NH_4NO_3$ в $HNO_3$ показывают незначительное расхождение (~1%) с опубликованными ранее (Burdick, Freed, J. Amer. Chem. Soc., 1921, **43**, 3, 518) данными, полученными для $HNO_3$ без растворения в ней $NH_4NO_3$. Показано, что значение $k_1$ над р-рами $NH_4NO_3$ в $HNO_3$ зависит от т-ры и конц-ии $HNO_3$ и не зависит от конц-ии $NH_4NO_3$ в р-ре. С. Бык

**33886. Исправление к статье: Черепков И. Ф. «Равновесная упругость окислов азота над нитрозами»**, Хим. пром-сть, 1956, № 6, 383

К РЖХим, 1956, 3388. Приведенные данные в статье относятся к полностью диссоциированным молекулам $N_2O_3$ до $NO + NO_2$. О. Гайсинская

**33887. Испарение бария с «Л»-катодов. Броди, Дженкинс** (The evaporation of barium from 'L' cathodes. Brodie I., Jenkins R. O.), J. Electronics, 1956, **2**, № 1, 33—49 (англ.)

Методом Беккера (Becker J. A., Trans. Amer. Electrochem. Soc., 1929, 55, 153) определялась скорость испарения бария с поверхности «Л»-катодов при 980—1250° в зависимости от пористости и толщины W-губки. Диски из W-губки, толщина которых изменялась от 0,5 до 2,0 *мм*, обладали пористостью 25 и 45%. Для заполнения катодов использовалась чистая окись бария или эквимолярный двойной окисел $BaO \cdot SrO$. Установлено, что энергия активации процесса испарения бария с поверхности катодов, для изготовления которых применялась окись бария, зависит от пористости губки и составляет 3,48 *эв* при 45% и 3,09 *эв* при 25% пористости. При использовании двойных окислов энергия активации в обоих случаях остается постоянной и равной 3,09 *эв*. Скорость испарения бария при этом несколько выше, чем у катодов, содержащих только BaO. Найдено, что скорость испарения бария с катодов, содержащих окись бария, не изменяется при увеличении толщины W-диска от 0,5 до 1 *мм* в случае, если пористость его составляет 45%. На основании данных эксперимента и подробного анализа причин, которыми может определяться скорость испарения бария, показано, что при высокой пористости W-губки и использовании для наполнения катода чистой окиси бария скорость испарения бария определяется скоростью его образования по р-ции: $6BaO + W \rightarrow 3Ba + Ba_3WO_6$. При меньшей пористости дисков ограничивающим фактором является скорость переноса бария сквозь поры, причем доказывается, что поток бария подчиняется закону Кнудсена. Присутствие окиси стронция вследствие увеличения коэфф. аккомодации смеси паров BaO и SrO на W увеличивает скорость образования бария настолько, что испарение его в любом случае ограничивается кнудсеновским потоком сквозь пористую W-губку. А. Котляр

**33888. К вопросу о прерывной молекулярной перегонке. Руккенштейн** (In legătură cu distilarea moleculară discontinuă. Ruckenstein E.), Studii şi cercetări fiz., 1956, **7**, № 1, 67—71 (рум.; рез. русс., франц.)

Установлена зависимость между числом молей $N_i$ компонента $i$ жидкости, подвергаемой мол. перегонке, и временем в тех случаях, когда роль диффузии значительна. А. Золотаревский

**33889. Об одном случае фазовых равновесий (в связи с λ-переходами). Мохнаткин М. П.,** Ж. физ. химии, 1956, **30**, № 8, 1889—1890

Указывается, что условия $\Delta V = 0$ или $\Delta\varphi_p = 0$, где $V$ — уд. объем в-ва, $\varphi$ — уд. термодинамич. потенциал, не являются достаточным критерием идентичности фаз, так как идентичность предполагает единое ур-ние состояния в-ва. Дан вывод ур-ния Эренфеста для «скачка теплоемкости» и ур-ния Кеезома λ-кривой гелия из общих условий равновесия $\Delta\varphi_1 = \Delta\varphi_2$ и $d\varphi_1 = d\varphi_2$. Приводятся соображения в пользу того, что λ-переход в жидком гелии есть фазовый переход 1-го (а не 2-го) рода с малой теплотой превращения. В. Урбах

**33890. Минимум точки плавления в гомологических рядах. Тиммерманс** (The minimum of melting point in homologous series. Timmermans J.), Nature, 1956, **178**, №4528, 327—328 (англ.)

Возражения на статью Фостера и Хаммика (РЖХим, 1955, 55054). Автор указывает, что минимум точки плавления (т. пл.) может приходиться на любой член гомологич. ряда от $C_1$ до $C_{12}$. В производных с длинной цепью функциональный радикал мало влияет на точку плавления. Кривые т. пл. в этих рядах параллельны и сходятся к общему пределу 120°. Только т. пл. окси- и аминопроизводных, благодаря водородным связям, лежат значительно выше, но и они сходятся к тому же пределу т-ры. Для первого же члена гомологич. ряда точка плавления существенно определяется составом, функциональной структурой и стереохимич. конфигурацией. Замещение Н-атома на короткую углеводородную цепь, уменьшая симметрию молекулы, снижает точку плавления, пока это не компенсируется повышением точки плавления у высших членов ряда. Таким образом, положение минимума определяется весом функционального радикала — чем он больше, тем на более удаленный углеродный атом приходится минимум т. пл. Так, у α-бром-β-нафтиламидов и алкилйодидов ртути он приходится на $C_{12}$. Ю. Вырский

**33891. Фазовые переходы второго рода и критические явления. VII. Диэлектрическая проницаемость системы нитробензол — гексан в критической области. Семенченко В. К., Азимов М.,** Ж. физ. химии, 1956, **30**, № 8, 1821—1829 (рез. англ.)

Исследованы температурная и концентрационная зависимость диэлектрич. проницаемости ε системы нитробензол (**I**) — гексан от 7,2 до 89 мол. % **I** и от 14,5 до 26°. Измерение ε проводилось методом биений на длине волны $\lambda = 300$ *м* с относительной точностью до 0,5%. Установлено, что в крит. области расслаивания ε проходит через резко выраженный максимум, величина и острота которого убывает по мере удаления от крит. конц-ии. Максим. отклонение от линейного хода ε приходится на ~ 45,57 мол. % **I** при ~ 19,65° и составляет ~ 34%. С изменением конц-ии смесей т-ра, соответствующая максимуму ε, смещается аналогично т-ре, отвечающей максимуму теплоемкости $C_p$ (Семенченко В. К., Скрипов В. П., Ж. физ. химии, 1951, **25**, 362) и вязкости η (Семенченко В. К., Зорина Е. Л., Ж. физ. химии, 1952, **26**, 510) системы. Ход кривых $\varepsilon = f(t)$ подобен ходу кривых температурной зависимости η и $C_p$. При совершенно аналогичном поведении ε, $C_p$ и η изученной системы в крит. области температурный и концентрационный интервал аномального поведения ε превышает соответствующие интервалы $C_p$ и η. Полученные результаты подтверждают развиваемые одним из авторов представления о тождественности фазовых переходов 2-го рода и крит явлений. Сообщение VI см. РЖХим, 1956, 18738. Ю. Заверняев

**33892. Механизм кристаллизации и структура жидкой эвтектики. Бартенев Г. М.,** Уч. зап. Моск. гор. пед. ин-т, 1956, **49**, 139—144

Автор развивает представление о жидкой эвтектике как о бинарной жидкости, состоящей из микрообластей с конц-иями, соответствующими твердым р-рам компонентов, и с размытыми границами между ними. Линейные размеры этих микрообластей могут не совпадать с размерами кристалликов твердой эвтектики, но не должны быть меньше 25—50 А. Указанные положения обусловливают возможность кристаллизации жидкой эвтектики. Г. Бабкин

**33893 О возможном механизме мартенситных превращений при низких температурах. Фрейдман Г. И., Широбоков М. Я.,** Физ. металлов и металловедение, 1955, **1**, № 3, 484—487

См. РЖМет, 1956, 9228.

**33894. Термические исследования изотропизированных минералов. Ноддак, Якоби** (Thermische Untersuchungen an isotropisierten Mineralien. Noddack W., Jakobi Ruth), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1956, **284**, № 4—6, 208—233 (нем.)

В калориметре измерены теплоты превращения (ТП) ряда изотропизированных минералов (минералов, сохраняющих внешние очертания кристаллов, но имеющих аморфное строение) из аморфного состояния в кристаллическое. Теплота полного превращения аморфного минерала определялась экстраполяцией прямой зависимости ТП — плотность в-ва после превращения. Термографически определены т-ры начала превращения. Добавление кристаллич. минерала ускоряет превращение. Превращение аморфного гадолинита (**I**) начинается при 190—210°, а в смеси, содержащей 5% аморфного **I**,— при 50—60°. Авторы считают, что в природе такого рода процесс может происходить при обычной т-ре в течение геологич. отрезков времени. Метод дает возможность обнаружить в кристаллич. минерале 0,1—1% аморфного. Предварительное нагревание аморфного минерала до 50—60° понижает ТП, причем величина понижения увеличивается с т-рой и временем предварительного нагревания. Авторы считают, что при изотропизации происходит распад кристаллич. соли на аморфные основание и к-ту, а при кристаллизации обратный процесс. Минералы, содержащие U + Th, менее изотропизированы; связи между ТП и содержанием U + Th не установлено. ТП не зависит от содержания редкоземельных элементов в минерале, но в большинстве случаев увеличивается с увеличением содержания иттриевых земель.

Н. Афонский

**33895. О процессах кристаллизации при выделении гидрата окиси алюминия из алюминатных щелоков. Гинсберг, Хюттиг** (Beitrag zur Kenntnis der Kristallisationsvorgänge bei der Ausscheidung von Aluminiumoxydhydraten aus Aluminatlaugen. Ginsberg Hans, Hüttig Werner), Z. anorgan. und allgem. Chem. 1956, **285**, № 3—6, 160—172 (нем.)

Из алюминатных щелоков, приготовленных по Бейеру, выделяется в результате процесса кристаллизации γ-тригидрат окиси алюминия (гидраргилит, **I**). Процесс осаждения ускоряется введением в качестве затравки (З) кристаллов модификации $Al_2O_3$ любой степени гидратации. Эффект действия З в виде кристаллов α-$Al_2O_3$ наибольший, когда размеры кристаллов З равны 3,3 μ. Действие γ-моногидрата окиси алюминия в качестве З зависит от способа получения моногидрата: гидротермальный — не эффективен. Активность З из **I** не зависит от размеров кристаллов З и всегда высока. Кристаллы **I**, выращиваемые в периодически обновляющихся р-рах алюминатных щелоков, имели размеры от 3,7 μ до 7,3 μ вне зависимости от размеров исходных. Микроскопич. и электронномикроскопич. исследованиями подтверждена невозможность выделения **I** на гидротермальном моногидрате, а также наличие

дефектов в поверхностном слое растущих кристаллов, исключающих возможность дальнейшего их роста.

Т. Комарова

**33896. Электронномикроскопическое изучение кристаллизации снега. Накая** (An electron-microscope study of snow crystal nuclei. Nakaya Unichiro), J. Glaciol., 1953, **2**, 176—180 (англ.)

Центральная часть кристалла снега монтировалась на коллодиевой пленке для электронномикроскопич. наблюдения. Затем лед возгонялся. На 103 снимках наблюдалось только одно «центральное» ядро кристаллизации, состоящее обычно из частички почвы или глины размером 0,5—8 μ. Кроме того, найдено много ядер, распределенных по всему кристаллу. Эти ядра, по-видимому, соответствуют мельчайшим водяным каплям, присутствовавшим в воздухе, насыщ. водяным паром. Объем льда в кристаллах снега и объем воды в каплях, а также конц-ия ядер кристаллизации указывает, что кристаллы снега растут быстрее за счет агрегации капель, чем за счет конденсации водяного пара.

Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 9, 5917. H. T. Evans

**33897. Кинетика образования ядер. VI. Рассмотрение методом стационарных состояний процесса образования ядер и роста кристаллических осадков. Кристиансен** (Nucleation kinetics. VI. Steady state treatment of nucleation and growth of crystalline precipitates. Christiansen J. A.), Acta chem. scand., 1954, **8**, № 9, 1665—1672 (англ.)

Дальнейшее развитие теории кинетики образования ядер (часть V, РЖХим, 1957, 22280). Рассмотрено необратимое образование слаборастворимых полимеров из растворенного мономера. Предположено, что через некоторое время $t$ конц-ии полимеров, содержащих $n$ или меньше мономеров, становятся стационарными, а конц-ии полимеров, содержащих $n + 1$ мономеров, увеличиваются, в то время как полимеры, содержащие более чем $n + 1$ мономеров, не существуют к моменту $t$. При помощи этих предположений и ранее выведенных (см. пред. ссылку) выражений для скорости образования ядер в стационарном состоянии и для распределения мономера между полимерами различных размеров выведены 3 ур-ния, связывающие величины $1 - \alpha$ (доля остающегося мономера), $\dot{\alpha}$ (скорость увеличения $\alpha$), $S$ (скорость образования ядер), $a$ (начальная конц-ия мономера) и $n$. Для решения этих ур-ний необходимо знание связи между величинами $w_i$ (вероятность того, что полимер, состоящий из $i$ мономеров, захватывает в единицу времени еще мономер), $i$ и $1 - \alpha$. Решение в этом случае представляет ур-ние типа $\psi(\alpha) = t$ ($\alpha$ — доля мономера, превращенного в полимер к рассматриваемому моменту времени). Величину $\psi(\alpha)$ автор называет хронометрич. интегралом полимеризационного процесса. Показано, что при подходящем выборе зависимости $w_i$ от $i$ и от $1 - \alpha$, именно: $w_i = ka^2(1 - \alpha)^2 \sqrt{i}$, рассчитанная величина $\psi(\alpha)$ для $BaSO_4$ совпадает с величиной, найденной из опытных данных некоторых исследователей (РЖХим, 1955, 18310). На основе рассмотрения указанных опытных данных и более ранних результатов (Acta chem. scand., 1951, **5**, 674) сделано заключение, что ядра, образующиеся в процессе осаждения $BaSO_4$, содержат 4 молекулы.

Н. Хомутов

**33898. Испарение капель горючих жидкостей. Федосеев В. А., Полищук Д. А.**, Ж. техн. физики, 1956, **26**, № 7, 1509—1518

Исследование испарения капель бензола, толуола, этилового спирта и ксилола (размеры 1,52—0,81 *мм*) при изменении т-ры, скорости потока воздуха и содержания паров соответствующей жидкости в воздухе показало, что с качеств. стороны испарение капель этих жидкостей не отличается от испарения капель воды. При всех исследованных условиях испарения имеет место закон $ds/dt$=const ($s$ — поверхность капли, $t$ — время). Т-ра капли несколько повышается по мере испарения и повышения содержания паров данной жидкости в воздухе, приближаясь к т-ре воздуха. Для бензина закон $ds/dt$=const не имеет места, что связано с испарением более летучих фракций; однако, по мере повышения т-ры воздушного потока, это отличие сглаживается. При низких т-рах среды т-ра капли бензина растет по мере испарения, при высоких т-рах она остается почти неизменной и повышается за время испарения только на 2—3°. Значения коэфф. теплоотдачи $\alpha_0$ не остаются постоянными для всех жидкостей; для различных жидкостей $\alpha_0$ могут различаться весьма значительно.

В. Урбах

**33899. О переохлаждении двухкомпонентных насыщенных растворов. Ахумов Е. И., Пылкова Е. В.**, Докл. АН СССР, 1956, **108**, № 5, 857—860

Изучено максим. переохлаждение в р-рах $NaCl$-$H_2O$, $KCl$-$H_2O$ и $KNO_3$-$H_2O$, которое достигалось после перегревания. Опыты проводились в стеклянных запаянных трубках. Приведены средние значения наибольших достигнутых переохлаждений. Составленные по данным измерений графики подтверждают зависимости, найденные ранее (Ахумов Е. И., Розен Б. Я., Докл. АН СССР, 1952, **85**, 363; РЖХим, 1954, 35669) на основании введенных представлений о второй растворимости в-ва, характеризующей стабильные пересыщ. р-ры с максим. конц-ией: $A_1 + B_1/T_1 = A_2 + B_2/T_2$; $\lg m_1 = a + b \lg m_2$; $\lg(\mu + 1) = \alpha + \beta/T_2$. Здесь $T_1$ и $T_2$ — абс. т-ры насыщ. и переохлажд. р-ров, $m_1$ и $m_2$ — конц-ии пересыщ. и насыщ. р-ров, $\mu = (m_1 - m_2)/m_2$ — относительное пересыщение р-ра при т-ре $T_2$; $A$, $B$, $a$, $b$, $\alpha$, $\beta$ — постоянные.

В. Урбах

**33900. О свойствах бинарных смесей. II. Метод проверки предположения об образовании соединений. Хёгфельдт** (On the properties of binary mixtures. II. A method for testing the assumption of compound formation. Högfeldt Erik), Recueil trav. chim., 1956, **75**, № 6, 790—795 (англ.)

Рассмотрены положительные и отрицательные отклонения свойств бинарных систем от идеальных, причиной которых является образование соединений состава $A_u$ и $B_v$. Полученные ранее (часть I, РЖХим, 1956, 18742) простые теоретич. соотношения, позволяющие по виду графиков, характеризующих зависимость активности и коэфф. активности от мольной доли компонента, судить о механизме взаимодействия в-в и определять состав образующихся соединений, проверены на жидких металлич. смесях Tl — Pb, Hg — Tl, Bi — Cd. Для систем Tl — Pb и Tl — Hg рассчитанный состав соединений $Tl_2Pb$ и $TlHg_2$ подтверждается рядом эксперим. работ. Для смеси Bi — Cd вычисленный состав $Bi_3Cd_4$ плохо согласуется с результатами других исследователей.

Л. Белых

**33901. Распад β-фазы в эвтектоидном сплаве Cu — Ga. Спенсер, Мак** (Decomposition of the beta phase in a copper — gallium eutectoid alloy. Spencer Chester W., Mack David J.), J. Inst. Metals, 1956, **84**, № 12, 461—466 (англ.)

Изучен эвтектоидный распад β-фазы в системе Cu — Ga. Образцы сплавов, предварительно гомогенизированные при 650°, нагревались при 775°, затем подвергались изотермич. превращению при 616, 605, 564° с последующей закалкой в воде при 0° или комнатной т-ре. Изучение микроструктуры и рентгенограмм сплавов показало, что эвтектоидный распад β-фазы протекает в 2 стадии: $\beta \to \zeta_s \to (\zeta + \gamma)$. Сначала из β-фазы выделяется $\zeta_s$ — фаза, пересыщенная Ga, из которой затем выделяется γ-фаза с образованием равновесной 2-фазной структуры $\gamma + \zeta$.

Н. Груздева

33902. **Исследования системы титан — алюминий. Загель, Шульц, Цвиккер** (Untersuchungen am System Titan-Aluminium. Sagel Konrad, Schulz Elisabeth, Zwicker Ulrich), Z. Metallkunde, 1956, **47**, № 8, 529—534 (нем.; рез. англ.)

Исследованы сплавы Ti — Al (3 — 35 вес.% Al) при помощи электрич., магнитного, дилатометрич., рентгенографич. и микроскопич. методов. Обнаружены две новые фазы, $\alpha_2$ и ε, области гомогенности которых для комнатной т-ры лежат соответственно при 12—16 и 18,5% Al. ε-Фаза обладает тетрагональной гранецентрированной решеткой. Предложена схематич. диаграмма состояния для системы Ti — Al в указанной области конц-ий. Д. Белащенко

33903. **Диаграмма состояния системы титан — железо. Корнилов И. И., Борискина Н. Г.**, Докл. АН СССР, 1956, **108**, № 6, 1083—1085

Изучена диаграмма состояния системы Ti — Fe методами термич., дилатометрич., микроструктурного, рентгеноструктурного анализов, а также твердости и микротвердости. Установлено наличие соединений TiFe и $TiFe_2$ с т. пл. ~ 1500 и 1480° соответственно. Образуются 3 эвтектики, отвечающие кристаллизации фаз: β + TiFe, TiFe + $TiFe_2$ и $TiFe_2$ + α с т. пл. 1100, 1280, 1298° и составам 32, 62,5 и 82,5 вес.% Fe соответственно. Определена граница предельной растворимости Ti в α-Fe в зависимости от т-ры: при 1200, 1100, 1000, 900, 800 и 500° растворимость равна соответственно 12; 8,5; 7,5; 5; 4 и 2,5%. Б. Брук

33904. **О системе висмут — марганец. Сиболт, Хансен, Робертс, Юрсизин** (Contribution to the Bi — Mn system. Seybolt A. U., Hansen H., Roberts B. W., Yurcisin P.), J. Metals, 1956, **8**, № 5, Sec. 2, 606—610 (англ.)

Исследована фазовая диаграмма системы Bi — Mn от чистого Bi до 29% Mn методом термич. анализа и изучением изменений магнитных свойств с т-рой. Предварительно заготовленные слитки сплава Bi с Mn расплавлялись с избытком Mn в атмосфере азота, при размешивании железной мешалкой, и через 30 мин., 1, 2, 4, 8 и 16 час. отбирались пробы для анализа. Mn определялся спектрофотометрически. Обнаружено, что сплавы Bi-Mn при нагревании утрачивают магнитные свойства при 355° и снова обнаруживают их при охлаждении, начиная с 340°. Превращение ферромагнитной в неферромагнитную форму сопровождается заметным изменением структуры. Диффракция рентгеновских лучей, металлографич. и термич. анализ показывают, что в сплавах наблюдаются только 3 фазы: Bi, ферромагнитный BiMn и α-Mn. Ю. Вырский

33905. **О системе вольфрам — теллур. Кноп, Харальсен** (A note on the system wolfram — tellurium. Knop Osvald, Haraldsen Haakon), Canad. J. Chem., 1956, **34**, № 8, 1142—1145 (англ.)

Дителлурид вольфрама, приготовленный в вакууме нагреванием до 700—800° стехиометрич. кол-в обоих элементов в течение нескольких часов, не обнаруживает в порошкообразном состоянии диффракции рентгеновских лучей, подобной $WS_2$ и $WSe_2$. Фотографии, полученные с помощью монокристалла $WTe_2$, показывают, что это соединение имеет орторомбич. структуру с постоянными решетки: *a* 3,490 ± 0,006, *b* 6,277 ± 0,015 и *c* 14,07 ± 0,02A. Из ее объема 308 ± 2A и определенной пикнометрически плотности $d_4^{20} = 9{,}40$ следует, что элементарная ячейка состоит из $4WTe_2$. Отражения типа (*hol*) отсутствуют, если $h + l = 2n + 1$, что соответствует ф. гр. $D_{2h}^{13}$—$Pmnm$, $C_{2v}{}^7Pmn$ и $D_2{}^3$ $P222$. Таким образом, $WTe_2$ не изоструктурен с типом *C* 7, т. е. с $MoS_2$, $MoSe_2$, $WS_2$ и $WSe_2$, однако есть указания, что $WTe_2$ имеет слоистоподобную структуру, близкую к типу *C*7. Других соединений, кроме $WTe_2$, прямой синтез в вакууме не дает. На основе изучения рассеяния рентгеновских лучей и термич. анализа образцов в эвакуированных кварцевых трубках получена и представлена фазовая диаграмма системы вольфрам — теллур при ортобарич. условиях. Ю. Вырский

33906. **Система плутоний — водород. II. Твердый раствор водорода в дигидриде плутония. Малфорд, Стерди** (The plutonium — hydrogen system. II. Solid solution of hydrogen in plutonium dihydride. Mulford Robert N. R., Sturdy Gladys E.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 16, 3897—3901 (англ.)

Представлены данные *P* — *T* — состав систем в области от $PuH_2$ до $PuH_3$ (0—70 *атм*, 20—500°). В области $PuH_2$ — $PuH_{2,75}$ водород находится в твердом р-ре флуоритовой (куб.) структуры $PuH_2$. Между составами $PuH_{2,75}$ и $PuH_3$ появляется гексагональная гидридная фаза и давление водорода зависит от предыстории исследуемого образца. Гистерезисные петли на кривых *P* — *T* объясняются отсутствием равновесия между существующими гексагональной и куб. гидридными фазами. На основе полученных данных составлена фазовая диаграмма системы Pu — H и изображены изотермы (кривые *P* — состав). При т-рах, где имеет место гистерезис, как показывает рентгенографич. анализ, ветвь, отвечающая меньшему содержанию H, представляет равновесную изотерму куб. гидрида, а соответствующая большему содержанию H — гексагонального. Дейтериды плутония ведут себя аналогично гидридам с той лишь разницей, что равновесные давления D несколько выше, чем H, при том же составе и т-ре, а постоянные решетки дейтеридов несколько меньше. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 25106. Ю. Вырский

33907. **Границы гомогенности и зависимость термодинамических и некоторых других свойств карбидных фаз тантала от их состава и строения. Смирнова В. И., Ормонт Б. Ф.**, Ж. физ. химии, 1956, **30**, № 6, 1327—1342 (рез. англ.)

Различными методами синтезированы карбиды тантала; на основании сопоставления данных хим. анализа (содержание Ta, C(общ.), C(связ.)) и прецизионного рентгеновского фазового анализа установлены их фазовый состав, зависимость периодов идентичности от состава каждой фазы и границы гомогенности фаз. α-Фаза, куб., центрированная, практически не растворяет C. Период идентичности $3{,}306_6 \pm 0{,}0002$A. 2-фазная область α + β простирается до 2,46 вес.% связанного C; до 3,21% C — гексагональная β-фаза, область гомогенности которой от $TaC_{0,38}$ до $TaC_{0,50}$; до 3,71% C — двухфазная область β + γ; до 5,70% C — область куб. гранецентрированной γ-фазы, границы гомогенности которой от $TaC_{0,58}$ до $TaC_{0,91}$ с вероятным простиранием до TaC. Период идентичности при изменении состава меняется от 4,420 до 4,456 A. γ и β-фазы определены как структуры вычитания. При содержании C > 5,70% появляется свободный C. Показано, что плотность γ-фазы падает с увеличением кол-ва незанятых углеродом узлов и является максим. для $TaC_{0,58}$. Определены теплоты сгорания Ta (240,0 ± 0,4 *ккал/г-атом*) и его карбидов и теплоты образования последних в зависимости от фазового и хим. состава. Значение свободной энергии образования карбидов изменяется значительно с изменением состава. Сделан вывод, что β-фаза в присутствии свободного C неустойчива в отношении перехода в γ-фазу. Уд электросопротивление имеет максимум в области β-фазы и изменяется сравнительно немного, в пределах γ-фазы оно уменьшается с увеличением C, но остается более высоким, чем у чистого Ta. Шлифоспособность β-фазы по кварцу ниже, γ-фазы выше, чем у корунда. В пределах области гомогенности фазы

шлифоспособность растет с увеличением содержания С. Н. Евсеева

**33908. Фазовые соотношения в сплавах Mg-Li-Zn. Уэйнберг, Левинсон, Ростокер** (Phase relations in Mg-Li-Zn alloys. Weinberg A. F., Levinson D. W., Rostoker W.), Trans. Amer. Soc. Metals, 1956, **48**, 855—871 (англ.)

Исследованы равновесные фазовые соотношения в системе Mg — Li — Zn металлографич. термич. и рентгенографич. методами. Получены изотермич. сечения для 100, 200, 300 и 400°. Обнаружена широкая область существования тройного твердого р-ра ( θ-фаза). Показано, что фаза $MgLi_2Zn$ может существовать лишь как неравновесная. При 317 ± 2° имеет место перитектич. р-ция. Растворимость Zn в β-фазе (бедный Zn твердый р-р Mg и Li) понижается с уменьшением т-ры. Соответствующие сплавы склонны к старению. В зависимости от конц-ии возможны два механизма старения; один приводит к распаду на β- и θ-фазы, а другой — к распаду на смесь (Mg + β + θ). Д. Белащенко

**33909. Распределение плутония в системах уран — серебро и уран — серебро — золото. Мак-Кензи** (The distribution of plutonium in the systems uranium — silver and uranium — silver — gold. McKenzie D. E.), Canad. J. Chem., 1956, **34**, № 6, 749—756 (англ.)

Исследовано распределение Pu между расплавленными облученными нейтронами U и Ag в интервале т-р 1132° (т. пл. U) и 1350° (выше этой т-ры Ag начинает сильно лететь). Установлено, что коэфф. распределения Pu[$K_{Pu}$= (мол. доля Pu в Ag)/(мол. доля Pu в U)] увеличивается с т-рой от 2 до 3,45. Исходное содержание Pu в облученном U равно 0,1%. Изменение отношения U : Ag от 1 : 1 до 8 : 1 не меняет $K_{Pu}$. Введение Au в сплавы повышает извлечение Pu, причем максимум, отвечающий $K$ = 13,5, лежит при 3,5 вес.% Au по отношению к Ag. Добавка других металлов (Ce, Sn, Cu, Mg, Pb, Bi, Al, Li и Ga) влияет отрицательно. Определена парц. мол. теплота смешения Pu с Ag, оказавшаяся равной 12,5 *ккал*. Н. Лужная

**33910. Комплексные ионы в расплавленных солях. Ассоциация ионов и влияние общего иона. Ван-Артсдален** (Complex ions in molten salts. Ionic association and common ion effect. Van Artsdalen Ervin R.), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 2, 172—177 (англ.)

Проведены криоскопич. измерения в расплавленном $NaNO_3$ (I); I образует с большинством исследованных солей идеальные р-ры (NaCl, $Na_2CO_3$, $Na_2SO_4$, $NaBrO_3$, $Na_2WO_4$, $Na_2MoO_4$, $Pb(NO_3)_2$, LiCl, CsCl, $CaCl_2$, $SrCl_2$ и $BaCl_2$). Общие ионы — $Na^+$ и $NO_3^-$ не влияют на $\Delta t$; в присутствии посторонних ионов в широком интервале конц-ий соблюдается закон Рауля. Все перечисленные выше соли в расплаве I полностью диссоциируют. Среднее значение криоскопич. постоянной 15,0 ± 0,1° близко к теоретич. (14,7°). Для калиевых солей $\Delta t$ на 10% меньше, чем теоретич., из-за образования твердых р-ров. Величины $\Delta t$ для $PbCl_2$, $CdCl_2$, $ZnCl_2$ и $CdBr_2$ значительно ниже теоретич., что объясняется комплексообразованием в расплаве. Образуются комплексы лишь с четным (2 или 4) числом атомов галоида. Равновесие комплексообразования смещается в присутствии общего иона. Рассчитаны значения констант равновесия $K$ для р-ций: $PbCl_2 = Pb^{2+} + 2Cl^-$ $K = 0{,}033 \pm 0{,}005$; $PbCl_2 + 2Cl^- = PbCl_4^{2-}$ $K \approx 0{,}2$; $CdCl_2 = Cd^{2+} + 2Cl^-$ $K = 0{,}0031 \pm 0{,}0004$; $CdCl_2 + 2Cl^- = CdCl_4^{2-}$ $K = 4{,}4 \pm 0{,}8$; $ZnCl_2 = Zn^{2+} + 2Cl^-$ $K = 0{,}0026 \pm 0{,}0002$; $ZnCl_2 + 2Cl^- = ZnCl_4^{2-}$ $K = 5{,}1 \pm 0{,}2$; $CdBr_2 = Cd^{2+} + 2Br^-$ $K = 0{,}00035 \pm 0{,}00011$. И. Слоним

**33911. О «модельных» системах $Rb_2BeF_4$ — $Na_2BeF_4$ и $Ba_2SiO_4$ — $Ca_2SiO_4$. Торопов Н. А., Гребенщиков Р. Г.,** Ж. неорганич. химии, 1956, I, № 7, 1619—1628

В результате термографич. исследования чистого $Rb_2BeF_4$ (I), синтезированного авторами из $Rb_2CO_3$ и $(NH_4)_2BeF_4$, а также I с добавками RbF и $Na_2BeF_4$ (II). обнаружено наличие на дифференциальной кривой трех эндотермич. эффектов: 1) соответствует 528° и энантиотропному полиморфному превращению γ- в β-модификацию I; 2) 692° и превращению β- в α-модификацию I и 3) 807° и конгруэнтному плавлению I. Диаграмма состояния системы I — II изучалась дифференциальным термич. методом в области от 0 до 40 мол.% содержания II и до 807°. Результаты анализа, а также составы и т-ры, соответствующие шести найденным инвариантным точкам, представлены в таблицах. Установлено присутствие в системе I — II твердых р-ров замещения $(Rb, Na)_2BeF_4$ (III); при повышении в них содержания II увеличивается как т-ра перехода γ тв. р-р ⇄ β тв. р-р, так и величина теплового эффекта вплоть до величины теплового эффекта перитектич. р-ции β тв. р-р⇄γ тв. р-р + жидкость при 581°. Показатели преломления и плотности III уменьшаются при увеличении конц-ии II. Вследствие большого кристаллохим. подобия система I — II является «модельной» по отношению к системе $Ba_2SiO_4$—$Ca_2SiO_4$. Г. Бабкин

**33912. Реакция пятиокисей группы VB со щелочными окислами и карбонатами. II. Фазовая диаграмма системы $K_2CO_3$ — $V_2O_5$. Холцберг, Рейсман, Берри, Беркенблит** (Reactions of the group VB pentoxides with alkali oxides and carbonates. II. Phase diagram of the system $K_2CO_3$ — $V_2O_5$. Holtzberg Frederic, Reisman Arnold, Berry Margaret, Berkenblit Melvin), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 8, 1536—1540 (англ.)

Методами термич. и рентгенофазового анализа изучена диаграмма состояния системы $V_2O_5$ (I) — $K_2CO_3$ (II). Приготовление образцов производилось сплавлением компонентов в Pt- или Au-тиглях. В системе обнаружены соединения $K_2O \cdot 4V_2O_5$ (III), $K_2O \cdot V_2O_5$ (IV), $16K_2O \cdot 9V_2O_5$ (V), $2K_2O \cdot V_2O_5$ (VI) и $3K_2O \cdot V_2O_5$ (VII); III и V плавятся инконгруэнтно при 520 и 696° соответственно, IV и VI плавятся конгруэнтно при 520 и 910°. VI претерпевает полиморфное превращение при 740°. VII плавится при 1300 ± 20°. Точнее т-ру плавления VII определить не удалось ввиду сильного разъедания Pt-тигля щел. расплавом. Настоящее исследование не подтверждает имеющиеся в литературе указания на полиморфизм I. Часть I см. РЖХим, 1956, 28469. Л. Резницкий

**33913. Системы из дисилицидов. Кудселька, Новотный** (Disilizidsysteme. Kudielka H., Nowotny H.), Monatsh. Chem., 1956, 87, № 3, 471—482 (нем.)

Двойные и тройные системы из дисилицидов элементов IV, V и VI групп периодической системы исследованы рентгенографич. и термоаналитич. методами по изотермич. сечениям при 1300°. Образцы готовились горячим прессованием смесей с последующим обжигом при 1300° в течение 24 час., в атмосфере водорода с титановым геттером (поглотитель газов). В псевдобинарных системах $ZrSi_2$—$TaSi_2$, $ZrSi_2$—$MoSi_2$, $TiSi_2$ — $TaSi_2$ имеются односторонние твердые р-ры. В $TaSi_2$ растворяется до 30 мол.% $ZrSi_2$ или 50 мол.% $TiSi_2$; в $ZrSi_2$ — 5% $MoSi_2$. В системах $TaSi_2$ — $MoSi_2$ и $TaSi_2$ — $WSi_2$ найдены двусторонние твердые р-ры: в $TaSi_2$ растворяется до 60% $MoSi_2$ или ~ 20% $WSi_2$; в $MoSi_2$ 15% $TaSi_2$ и в $WSi_2$ ~ 25% $TaSi_2$; в системе

$ZrSi_2 - CrSi_2$ при 1300° твердые р-ры не образуются. В псевдотройных системах $CrSi_2 - TaSi_2 - TiSi_2$ и $CrSi_2 - TaSi_2 - MoSi_2$ силициды Ti и Mo, атомные радиусы которых лежат между таковыми Cr и Ta, повышают взаимную растворимость компонентов тройной системы. В системах $Cr(Ta)Si_2 - TiSi_2 - Mo(W)Si_2$, $TiSi_2 - TaSi_2 - CrSi_2$ и $CrSi_2 - TaSi_2 - MoSi_2$ обнаружена гомог. область твердых р-ров на основе $CrSi_2$ или $TaSi_2$ со структурой типа *C* 40, простирающаяся до противолежащей пограничной двойной системы.

Н. Лужная

33914. **Ревизия данных по системе $CaCl_2 - BaCl_2$. Будников П. П., Володин П. Л., Тресвятский С. Г.,** Укр. хим. ж., 1956, **22**, № 3, 292—294

Диаграмма состояния системы $CaCl_2 - BaCl_2$ исследована динамич. методом определения тепловых эффектов (РЖХим, 1955, 28464). Установлено соединение состава $CaCl_2 \cdot BaCl_2$, плавящееся с разложением при т-ре 632°, и эвтектика, содержащая 35 мол.% $BaCl_2$ с т. пл. 605°. Полученные данные оказались наиболее близкими к опубликованным ранее (Schaefer W., Neues Jahrbuch Mineralogie, 1914, 18, 1). И. Верещетина

33915. **Бинарная система плавкости $KPO_3 - KBO_2$. Федосеев И. Я.,** Тр. Воронежск. ун-та, 1956, **42**, № 2, 27—29

Визуальным и термографич. методами проверена диаграмма плавкости системы $KPO_3 - KBO_2$. Единственное соединение $2KPO_3 \cdot 3KBO_2$ плавится конгруэнтно при 885°; эвтектич. точкам отвечают 37 и 77 мол.% $KBO_2$. В. Урбах

33916. **Изучение системы $CaO - MgO - CO_2$. Часть 2. Границы образования твердых растворов в двойной системе $CaCO_3 - MgCO_3$. Харкер, Татл** (Studies in the system $CaO - MgO - CO_2$. Part 2. Limits of solid solution along the binaryjoin $CaCO_3 - MgCO_3$. Harker R. I., Tuttle O. F.), Amer. J. Sci., 1955, 253, № 3, 274—282 (англ.)

Исследовалась взаимная растворимость в системе $CaCO_3 - MgCO_3$ при т-рах 500—900°. Смеси карбонатов заданного состава кристаллизовались при т-ре 800° и давлении $CO_2$, достаточном для предотвращения диссоциации магнезита, доломита и кальцита. Фазовый состав смеси после кристаллизации определялся методами рентгенофазового анализа. Применявшаяся аппаратура подробно описана в части 1 (РЖХим, 1957, 22329). При 900° стабильны твердые р-ры $CaCO_3$ с $MgCO_3$, содержащие до 24 вес.% магнезита (или 52% $CaMg(CO_3)_2$). Синтезированы метастабильные твердые р-ры кальцита с доломитом, содержащие 64,77 и 86 вес.% доломита. Это позволяет предполагать полную растворимость $CaCO_3$ в $CaMg(CO_3)_2$ при более высоких т-рах. Кол-во магнезита, образующего твердый р-р в доломите, во всем диапазоне т-р от 500 до 900° не превышает 1%. Упорядоченность Ca и Mg не наблюдалась ни в твердых р-рах кальцита, ни в твердых р-рах магнезита. Предполагается, что при высоких т-рах может быть стабилен доломит, обладающий структурой кальцита. Н. Семендяева

33917. **Исследование систем расплавленных солей на основе фторида тория. Сообщение I. Исследование системы $ThF_4 - NaCl - KCl$. Емельянов В. С., Евстюхин А. И.,** Атом. энергия, 1956, № 4, 107—112

Система $ThF_4(I) - NaCl - KCl$, имеющая значение при выборе электролита для получения тория электролизом, исследовалась методами термич., рентгенофазового и частично, микроструктурного анализов. Соли плавились в атмосфере Ar в тиглях из электролитич. Ni. Построены диаграммы состояний систем NaCl — I и KCl — I. Обе системы эвтектич. типа с полной нерастворимостью в твердом состоянии (эвтектики соответственно при 52 мол.% **I**, 712° и 23 мол.% **I**, 704°). Исследовался также разрез тройной системы по линии (1NaCl : 1KCl) — **I** с точкой пересечения кривой совместной кристаллизации при 626° и 12,6 мол.% **I**. При сплавлении KCl с **I** в присутствии кислорода или влаги образуются комплексные соединения $K_xTh_yF_{x+4y}$ ($x = 1$, $y = 2$ или 6), которые также дают с KCl диаграммы эвтектич. типа. Соединение $KTh_2F_9$ (т. пл. 900°) образуется при содержании I < 90%, соединение $KTh_6F_{25}$ (т. пл. 930°) — при содержании I > 90%.

Ю. Заверняев

33918. **Электрическое сопротивление стеклообразных тройных литийнатриевых силикатов. Страусс** (Electrical resistivity of vitreous ternary lithium-sodium silicates. Strauss Simon W.), J. Res. Nat. Bur. Standards, 1956, **56**, № 4, 183—185 (англ.)

Измерено уд. электросопротивление системы $xLi_2O : (1-x)Na_2O : 2SiO_2$ по описанной ранее методике (РЖХим, 1957, 12521) в области т-р 150—230°. Исследовались 2 образца дисиликатов лития и натрия ($x = 0$ и $x = 1$) и 16 образцов тройных силикатов ($1 > x > 0$). По наклону кривой $\lg R = f(1/T)$, где $R$ — уд. сопротивление, вычислены для каждого образца величины теплот активации $\Delta H^*$. Построены изотермы $\lg R = f(x)$ и $\Delta H^* = f(x)$, показывающие, что величины $R$ и $\Delta H^*$ у 3-компонентных силикатов выше, чем у бинарных. $\lg R$ и $\Delta H^*$ проходят на соответствующих кривых через максимум, который примерно соответствует эквимолярному ($x \approx 0,5$) отношению $Li_2O$ и $Na_2O$. Полученные данные сравниваются с опубликованными ранее; предполагается, что обнаруженный эффект связан с более компактной структурой силиката при $x \approx 0,5$. С. Бык

33919. **Реакции солей с металлами в расплавленном состоянии. Взаимодействие в системе $CdCl_2 + Zn \rightarrow ZnCl_2 + Cd$. Елагина Е. И., Палкин А. П.,** Ж. неорган. химии, 1956, **1**, № 5, 1042—1046

Методом термич. анализа (с применением хим. и спектрального анализов для определения состава металлич. фаз), а также исследованием микроструктуры сплавов изучены диагональные сечения взаимной системы $CdCl_2 + Zn \rightarrow ZnCl_2 + Cd$. В системе $ZnCl_2$ — Cd (при работе в атмосфере сухого $CO_2$) при 380° хим. взаимодействия не наблюдается. В системе $CdCl_2$ — Zn р-ция начинает идти при 370—390°, т. е. ниже т-ры плавления компонентов; однако с повышением т-ры Cd начинает растворяться в $CdCl_2$. При применении в качестве исходной эвтектич. смеси 60 мол.% $CdCl_2$ и 40 мол.% NaCl с т. пл. 417° вытеснение кадмия происходит практически полностью при 420° в сухой, нейтр. атмосфере. Авторы характеризуют систему как практически необратимую со стабильной диагональю $ZnCl_2$ — Cd. И. Верещетина

33920. **Исследование реакции замещения $2AgCl + Pb \rightleftarrows PbCl_2 + 2Ag$ методом термического анализа тройной системы Ag — Pb — Cl. Уразов Г. Г., Карнаухов А. С.,** Ж. неорган. химии, 1956, **1**, № 4, 733—750

Методом термич. анализа исследованы равновесия в системе $2AgCl + Pb \rightleftarrows PbCl_2 + 2Ag$ (1). В системе $Pb - PbCl_2$ обнаружено расслаивание на металлич. и солевую фазу. Т-ра плавления $PbCl_2$ понижается на 11° в сплавах, содержащих > 10 вес.% Pb. В системе (1) установлено наличие четырех полей кристаллизации компонентов и резкий сдвиг р-ции в сторону образования Ag и $PbCl_2$. Отслаивание чистого Ag происходит в области сплавов с отношением хлоридов, близким к эвтектическому (56,4% $PbCl_2$).

Н. Лужная

33921. **Исправление к статье: Лапицкий А. В., Шишкина Л. Н., Пчелкина М. А., Степанов Б. А. «Исследование растворимости безводных**

**метаниобатов щелочных металлов»**, Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 8, 2367
К РЖХим, 1956, 57499.

33922. **Исправления к статье: Даксельт. «Растворимость гидрата окиси алюминия в разбавленных растворах едкого натра при различных концентрациях и температуре 45—90°С.»** (Berichtigung. Dachselt), J. prakt. Chem., 1956, **3**, № 1-2, 12 (нем.)
К РЖХим, 1956, 64460.

33923. **Определение величины произведения растворимости ферроцианида ванадила методом амперометрического титрования. Золотавин В. Л., Кузнецова В. К.**, Тр. Уральского политехн. ин-та, 1956, сб. 57, 85—92

Величина произведения растворимости $(VO_2)Fe(CN)_6$, определенная полярографич. методом при 25°, оказалась равной $2{,}3 \cdot 10^{-14}$. Ю. Заверняев

33924. **Растворы двуокиси германия в неорганических кислотах. Брауэр, Мюллер** (Lösungen von Germanium (IV)-Oxyd in anorganischen Säuren. Brauer G., Müller H.), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1956, **287**, № 1-2, 71—86 (нем.)

Изучена растворимость $GeO_2$ (I) при 25° в ряде к-т, конц-ий от 1 *M* до наивысшей, и числа переноса Ge в этих р-рах. Растворимость I в $HClO_4$ и $HNO_3$ монотонно падает с ростом конц-ии к-ты. Растворимость I в $H_2SO_4$ имеет плоский минимум в 9—11 *M* $H_2SO_4$ и незначительный максимум в 15 *M* к-те, но донной фазой во всей области конц-ий остается гексагональный I. Растворимость в HCl сперва падает, затем проходит через резкий максимум (1,075 *г* I/100 *мл* в 8,15 *M* HCl), связанный с образованием легкорастворимого хлорокомплекса; дальнейший рост конц-ии HCl вызывает выпадение нерастворимого $GeCl_4$. Кривая растворимости I в HBr имеет сходный вид, но максимум выражен менее резко (0,152 *г* I/100 *мл*); превращение I в $GeBr_4$ происходит при 7,36 ± 0,05 *M* HBr. Кривая растворимости I в HJ испытывает резкий излом (падение растворимости) при 4,95 *M* HJ, вызванный образованием $GeJ_4$. И. Рысс

33925. **К вопросу о растворимости $Cs(PbCH_3COO)_2[Fe(CN)_6]$ в водно-спиртовых смесях. Тананаев И. В., Сейфер Г. Б.**, Ж. неорган. химии, 1956, **1**, № 5, 981—983

Изучена растворимость соли $Cs(PbCH_3COO)_2[Fe(CN)_6]$ (I) в водно-спиртовых смесях при 25°. В воде растворимость I равна 3,59 *г/л*, а при содержании в смеси 48% спирта 0,31 *г/л*. Хим. анализ I, выделяющейся из водно-спиртовых р-ров (до 60% спирта), подтвердил приведенную выше ф-лу. В этих условиях I растворима конгруэнтно, при более высоких конц-иях спирта — инконгруэнтно. И. Верещетина

33926. **Исследование растворяющего действия воды и минеральных кислот на пятиокиси ниобия и тантала. Лапицкий А. В., Поспелова Л. А., Артамонова Е. П.**, Ж. неорган. химии, 1956, **1**, № 4, 650—659

Определены растворимости свежеосажденных $Nb_2O_5$ (I) и $Ta_2O_5$ (II), а также их кристаллич. модификаций в воде, соляной и серной к-тах различных конц-ий с применением радиоактивных $Nb^{95}$ и $Ta^{182}$ Золи I и II исследовались под ультрамикроскопом ,измерялись вязкость, светорассеяние, знак заряда и pH р-ров. Установлено, что степень дисперсности р-ров I и II весьма велика. Высказаны соображения о механизме перехода I и II в р-р в присутствии к-т.
Л. Резницкий

33927. **Исследование растворимости танталатов щелочноземельных металлов. Лапицкий А. В., Ефимов А. Ф.**, Вестн. Моск. ун-та, 1956, № 6, 67—71

Методом радиоактивных индикаторов определена растворимость метатанталатов и гексатанталатов Ca, Sr и Ba в воде при 25°. В работе использованы радиоактивные изотопы $Ta^{182}$ и $Sr^{89}$. Указанные соли при растворении в воде не подвергаются заметному гидролизу. Г. Бабкин

33928. **Растворимость гидратированной окиси меди в азотной кислоте. Сиркар, Прасад** (A note on the solubility of hydrated copper oxide in nitric acid. Sircar S. C., Prasad B.), J. Indian Chem. Soc., 1956, **33**, № 5, 361—362 (англ.)

Описан упрощенный метод определения произведения растворимости CuO. Равновесие при встряхивании CuO и $HNO_3$ устанавливается за 6, а продолжительность опыта — 8 дней. Измерениями при 25—28° и при 35° установлено, что pH или конц-ия Cu в р-ре заметно не изменяются с т-рой. Так как растворимостью CuO можно пренебречь, а $Cu(NO_3)_2$ в изученном интервале конц-ий полностью диссоциирована, общая конц-ия Cu в р-ре равна ее ионной конц-ии. При изменении конц-ии $HNO_3$ от 0,02 до 0,14 *M* конц-ия Cu меняется от 0,01 до 0,07 *M* и pH от 5,28 до 4,74, а среднее значение произведения растворимости *K* равно $1{,}5 \cdot 10^{-20}$. Оно соответствует равновесию $CuO \cdot nH_2O + H_2O \rightleftarrows Cu^{2+} + 2OH^- + nH_2O$ и выражается $K = \exp\left(\mu_{CuO \cdot nH_2O} - (n-1)\mu_{H_2O} - \mu^0_{Cu^{2+}} - 2\mu^0_{OH^-}\right)/RT$. Полученное значение хорошо согласуется с литературными данными. Ю. Вырский

33929. **Исследование растворимости в системе $HF - J_2O_5 - H_2O$ (изотерма 0°). Николаев Н. С., Буслаев Ю. А.**, Ж. неорган. химии, 1956, **1**, № 7, 1672—1675

Система $HF - J_2O_5 - H_2O$ изучена методом растворимости при 0°. Результаты приведены в таблице и представлены на диаграмме. Обнаружены твердые фазы $HJO_3$, $J_2O_5$ и $2HJO_3 \cdot 3HF$ (I) (ранее не описана). В пределах конц-ии HF 0—15,28% растворимость $HJO_3$ падает с 72,52 до 41,74% (растворимость дается в вес.% $J_2O_5$). Дальнейшее повышение содержания HF до 19,20% приводит к увеличению растворимости до 57,51% и образованию I. Ветвь растворимости I заканчивается при 21,40% HF, причем растворимость достигает 74,66%. При более высоком содержании HF твердой фазой был $J_2O_5$. Растворимость в 100%-ном HF составила 77,27%. Фторирование в изученной системе не наблюдалось. Ю. Заверняев

33930. **Комплексообразование в водных растворах серной кислоты и сульфатов некоторых металлов. Фиалков Я. А., Шека З. А.**, Ж. неорган. химии, 1956, **1**, № 6. 1238—1242

Комплексообразование в системах $ZnSO_4 - H_2SO_4 - H_2O$, $NiSO_4 - H_2SO_4 - H_2O$, $CuSO_4 - H_2SO_4 - H_2O$, $CoSO_4 - H_2SO_4 - H_2O$, $CoSO_4 - ZnSO_4 - H_2O$ исследовано при 20° методом измерения электропроводности (ϰ). Общая конц-ия сульфата и к-ты составляла 0,25—0,50 *моль/л*. На диаграммах показаны величины отклонений эксперим. ϰ от аддитивной величины, полученной из ϰ отдельных компонентов для р-ров соответствующих конц-ий. Измеренная ϰ во всех случаях меньше аддитивной ϰ, что, как считают авторы, указывает на уменьшение конц-ии свободных ионов в р-ре вследствие образования комплексных ионов состава $[Me(SO_4)_2]^{2-}$. Этот вывод подтвержден также потенциометрич. измерениями. Константы нестойкости, рассчитанные по результатам определения ϰ всех исследуемых систем, лежат в пределах 0,02—0,03.
Г. Бабкин

33931. **Растворимость в системе фосфат алюминия — фосфорная кислота — вода. Брошир, Лендести, Андерсен** (Solubility in the system aluminium phosphate — phosphoric acid — water. Brosheer J. C., Lenfesty F. A., Anderson J. F., Jr.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 23, 5951—5956 (англ.)

Растворимость в системе изучена при 25, 50 и 75°. Изотерма 25° состоит из двух ветвей: $AlPO_4 \cdot xH_2O$, где, вероятно, $3 > x > 2$ и $AlPO_4 \cdot H_3PO_4 \cdot 3H_2O$. При более высокой конц-ии к-ты возможно существование третьей ветви. Изотермы 50 и 75° включают по 3 ветви: $AlPO_4 \cdot xH_2O$, где $x \leqslant 2$, $AlPO_4 \cdot H_3PO_4$ и $AlPO_4 \cdot 2H_3PO_4$. При 25 и 50° в средней части изотермы имеются участки, которые, вероятно, отвечают метастабильным р-ра $AlPO_4 \cdot xH_2O$ или $AlPO_4 \cdot H_3PO_4 \cdot 3H_2O$, или их смеси. Хотя жидкие фазы достигают состояния равновесия менее чем через 5 месяцев, многие твердые фазы, по-видимому, не достигают состояния равновесия. $AlPO_4 \cdot xH_2O$ имеет отрицательный температурный коэфф. растворимости, $AlPO_4 \cdot H_3PO_4 \cdot 3H_2O$ — положительный. На растворимость $AlPO_4 \cdot 2H_3PO_4$ повышение т-ры от 50 до 75° практически не влияет. Система $AlPO_4 — H_3PO_4 — H_2O$ подобна системе $FePO_4 — H_3PO_4 — H_2O$ (РЖХим, 1955, 348), но соли алюминия значительно более растворимы, чем соответствующие соли железа. Н. Евсеева

**33932. Изучение равновесий растворимости хлоридов и хлоратов натрия и калия в воде. I. II. Налле, Пари** (Étude des équilibres de solubilité dans l'eau des chlorures et chlorates de sodium et de potassium. I, II). Nallet Albert, Parîs René A.), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 3, 488—494; 494—497 (франц.)

*I.* Исследована растворимость в системах: $NaCl — NaClO_3 — H_2O$, $NaCl — KCl — H_2O$, $NaClO_3 — KClO_3 — H_2O$ и $KCl — KClO_3 — H_2O$. Приведены величины плотности и состав р-ров, насыщ. по отношению к двум или трем твердым фазам, а также состав и т-ры, отвечающие инвариантным точкам в двойных системах соль — вода. Твердые фазы определялись по методу Шрейнемакерса.

*II.* Изучена растворимость в системах $NaCl—KClO_3—H_2O$ (I) и $NaCl — NaClO_3 — KCl — KClO_3 — H_2O$ (II). Для I приведены диаграмма и таблицы т-р, составов и плотностей р-ров, находящихся в равновесии с двумя или тремя твердыми фазами; для II — квадратная диаграмма Енеке — Ле-Шателье. В таблице приведены составы, т-ры и плотности р-ров для нонвариантных точек, а также для р-ров, насыщенных относительно трех твердых фаз. Б. Анваер

**33933. К изучению системы $Na^+ — Ca^{2+} — OH^- — SO_4^{2-} — H_2O$. I. Каустификация сульфата натрия. Битрих, Лейбниц** (Zur Kenntnis des Systems $Na^+ — Ca^{2+} — OH^- — SO_4^{2-} — H_2O$. I. Die Kaustifizierung des Natriumsulfates. Bittrich H. J., Leibnitz E.), J. prakt. Chem., 1956, **3**, № 3-4, 126—136 (нем.)

Для установления оптимальных условий использования вискозных щелоков исследована часть диаграммы растворимости системы $Na^+ — Ca^{2+} — OH^- — SO_4^{2-} — H_2O$ при 0°, 25, 35°, проведены отдельные опыты при 80 и 90°. Образование глауберита $Na_2Ca(SO_4)_2$ в качестве донной фазы влияет благоприятно, и при 90° удается получить щелока, близкие к полунормальным по $OH^-$ (0,461 н.). Н. Лужная

**33934. Точки замерзания бинарных смесей 2-аминопиридина с насыщенными и ненасыщенными жирными кислотами с длинной цепью. Мод, Скау** (Binary freezing point diagrams for 2-aminopyridine with saturated and unsaturated long chain fatty acids. Mod Robert R., Skau Evald L.), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 7, 963—965 (англ.)

Получены данные о двойных точках замерзания для 2-аминопиридина (I) с лауриновой, миристиновой, пальмитиновой, стеариновой, олеиновой, элаидиновой и α- и β-элеостеариновой к-тами. Кривые точек замерзания этих бинарных смесей доказывают существование в каждом случае двух конгруэнтно плавящихся кристаллич. молекулярных соединений. В случае насыщ. к-т их состав: $RCOOH \cdot NC_5H_4NH_2$ и $4RCOOH \cdot NC_5H_4NH_2$, для ненасыщенных: $R'COOH \cdot NC_5H_4NH_2$ и $2R'COOH \cdot NC_5H_4NH_2$. Понижение т. пл. I при данной мол. конц-ии насыщ. жирной к-ты тем больше, чем короче длина ее цепи. Понижение т. пл. насыщ. к-т амином превосходит вычисленное, и отклонения возрастают с укорочением цепи. Если отклонение от идеального понижения т. пл. обусловлено только образованием молекулярного соединения, то из полученных данных следует, что степень диссоциации последнего в расплавленном состоянии изменяется с длиной цепи и степенью ненасыщенности. В случае насыщ. к-т диссоциация тем больше, чем длиннее цепь к-ты, также как в случае молекулярных соединений ацетамида с этими к-тами. Для к-т с $C_{18}$ диссоциация тем больше, чем меньше степень ненасыщенности. Ю. Вырский

**33935. Об оксониевых соединениях сложных эфиров с органическими кислотами. III. Системы $HCOOC_2H_5—CH_3COOH$ и $CCl_3COOC_2H_5 — CH_3COOH$. Усанович М., Билялов К., Красномолова Л.,** Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 79, 1881—1884

При 25, 40 и 60° измерены вязкости и плотности в системах $HCOOC_2H_5 — CH_3COOH$ (I) и $CCl_3COOC_2H_5 — CH_3COOH$ (II). В II измерялось также давление пара. Установлено взаимодействие между компонентами в I и II. Сообщение II см. РЖХим, 1956, 71153. Г. Бабкин

**33936. Двойные точки плавления молекулярных соединений $N_2O_4$ с органическими донорами. Аддисон, Шелдон** (Double melting of molecular addition compounds of dinitrogen tetroxide with organic donors. Addison C. C., Sheldon J. C.), J. Chem. Soc., 1956, Aug., 2709—2712 (англ.)

Изучены фазовые диаграммы смесей $N_2O_4$ с этилацетатом (I), *n*-толилцианидом (II), бензофеноном (III). Обнаружены две различные кривые ликвидуса, различающиеся до 10°, в одном и том же интервале конц-ий, обусловленные выделением из смеси молекулярных соединений в двух формах, имеющих разные точки плавления. Мольные отношения компонентов в соединениях I и II с $N_2O_4$, кристаллизующихся из жидкой смеси, равны соответственно 2 : 1 и 1 : 1. III с $N_2O_4$ образует два соединения 1 : 1 и 2 : 1. Обе формы молекулярных соединений, по-видимому, различаются расположением компонентов в кристаллич. решетке. Соединения уксусного ангидрида с $N_2O_4$, плавящиеся инконгруэнтно, имеют состав 1 : 1 и, вероятно, 2 : 1. Обсуждены возможные строение и механизм образования комплексов. Ю. Вырский

**33937. Термический анализ системы бензол — четырехбромистое олово. Капустинский А. Ф., Кеслер Ю. М.,** Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1956, № 8, 889—893

Для построения диаграммы плавкости системы $C_6H_6 — SnBr_4$ снимались кривые нагревания смесей описанным ранее методом (Капустинский А. Ф., Барский Ю. П., Изв. Сектора физ.-хим. анализа ИОНХ АН СССР, 1950, **20**, 317). Диаграмма характеризуется наличием простой эвтектики при —9,9° и 34,1 мол.% $SnBr_4$. Теплота смешения компонентов при эвтектич. составе и т-ре смеси оценена по кривым нагревания в 256 ± 125 *кал/моль*. Результаты свидетельствуют об отсутствии хим. взаимодействия в системе и укладываются в рамки ранее изложенных представлений (Капустинский А. Ф., Дракин С. И., Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1947, № 5, 435; Изв. Сектора физ.-хим. анализа, 1949, **19**, 256), развитых применительно к системам бензола с тетрагалогенидами углерода. Установлено наличие полиморфного превращения $SnBr_4$ при 15,3° и определена теплота перехода $\Delta H_{15,3} = 304 \pm 15$ *кал/моль*. Указывается на ошибочность данных (Blitz W., Jeep K., Z. anorgan. Chem., 1927, **162**, 33) о существовании превращения при —6°. Ю. Заверняев

**33938. Физико-химический анализ двойных систем, образованных ацетамидом с органическими кислотами. II. Плотность, вязкость и электропроводность системы ацетамид — монохлоруксусная кислота. Б о х о в к и н а Ю. И., Б о х о в к и н И. М.,** Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 5, 1318—1322

Измерены плотность *d*, вязкость η и уд. электропроводность ϰ системы ацетамид (I) — монохлоруксусная к-та (II) при 50, 70 и 90°. Вычислены температурные коэфф. α для ϰ и β для η. Изотермы *d* при 50° представляют собой кривые с незначительной выпуклостью от оси состава, при 70 и 90° эти изотермы почти совпадают с аддитивными прямыми. Изотермы η вогнуты к оси состава с максимумом при 45 мол.% **I**. Изотермы электропроводности имеют максимум, незначительно сдвигающийся с повышением т-ры в сторону **I**. Кривая α — состав имеет максимум при соотношении компонентов 1 : 1, этому же соотношению соответствует минимум на кривой β — состав. На основании полученных данных сделано предположение о существовании соединений состава 1 : 1 и 2 : 1. Рассмотрена схема образования предполагаемых соединений **I** с **II** на основе представлений о водородной связи. Сообщение I см. РЖХим, 1957, 14710. С. Бык

**33939. Термодинамические свойства системы уксусная кислота — вода. П л у с, Б а т л е р, П у д ж и** (Thermodynamic properties of acetic acid — water. P l e w e s A. C., B u t l e r R. M., P u g i K.), Canad. J. Technol., 1956, **34**, № 3, 152—161 (англ.)

Измерена интегральная скрытая теплота испарения смесей уксусная к-та — вода. Подробно описаны конструкция калориметра и электрич. схема. Анализ образцов конденсата проводился 0,1 н. р-ром гидроокиси бария. Измерены интегральные теплоты испарения у 25 смесей с содержанием $CH_3COOH$ от 0,79 до 99,77 вес.%. На основании полученных данных построена диаграмма «энтальпия — состав смеси»; линии пара и кипящей жидкости во всем изученном интервале конц-ий представляют собою прямые. Полученные значения теплот смешения в парообразной фазе указывают на ассоциацию мономера к-ты в димер и тример и одновременно на ассоциации воды с мономером $CH_3COOH$. С. Бык

**33940. Диаграммы равновесия и свойства жидкой фазы двойных систем серной кислоты с ацетилхлоридом и бензоилхлоридом. П а н т а, Т у т у н д ж и ч, Л и л е р, К о с а н о в и ч** (Дијаграми стања и особине течне фазе бинарних система сумпорне киселине са ацетилхлоридом и бензоилхлоридом. П а н т а С., Т у т у н џ и ћ, Л и л е р М и л и ц а, К о с а н о в и ћ Ђ у р а), Гласник Хем. друштва, 1955, **20**, № 8, 497—510 (серб.; рез. англ.)

Изучены диаграммы состояния, а также вязкость η, электропроводность ϰ, показатель преломления $n^{25}_D$ и плотность $d_4^t$ жидкой фазы двойных систем $H_2SO_4$ (**I**) с ацетилхлоридом (**II**) и бензоилхлоридом (**III**) (РЖХим, 1957, 11193). Диаграммы состояния показывают, что **I** образует с **II** два соединения — 1 : 1, плавящееся конгруэнтно при +18,1°, и 1 : 2, плавящееся инконгруэнтно при 0,0°, а с **III** — одно соединение 1 : 1, известное ранее с точкой плавления 53,6°. Вязкость обеих систем имеет максимум: система **I** — **II** при 54,5 мол.% **I** при 25° и система **I** — **III** при 64 мол.% **I** при 55°. Положительные отклонения $n^{25}_D$ от аддитивности, а также уменьшение объема больше для первой системы. Кривая ϰ системы **I** — **II** имеет два максимума и один минимум, а системы **I** — **III** — один максимум при ~95 мол.% **I**. Исправленные значения $\varkappa\eta^{1/2}$ больше в первой системе. Из всех этих фактов следует, что **II** является более сильным основанием, чем **III**. Сравнение с результатами прежних исследований смесей **I** с уксусной и бензойной кислотами показывает, что хлориды являются более слабыми основаниями, чем соответствующие кислоты. В. Урбах

**33941. Физико-химическое исследование диоксансодержащих систем. X. Некоторые физико-химические свойства диоксановых растворов пиросерной кислоты. М е ж е н н ы й Я. Ф.,** Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 5, 1371—1375

Измерена в адиабатич. калориметре теплота взаимодействия диоксана (I) с пиросерной к-той (II), $Q$ = = 42,137 *ккал/г-моль*. Изотермы уд. электропроводности системы **I**—**II** при 40 и 50° проходят через максимум при содержании **II** ~95 мол.%; повышение т-ры увеличивает уд. электропроводность системы. Потенциал разложения системы измерялся методом поляризационных кривых и оказался равным 1,72 *в*. Сообщение IX см. РЖХим, 1957, 11324. С. Бык

**33942. О системе вода — мочевина — биурет. Д é М а л ь д е** (Sul sistema acqua-urea-biureto. D e M a l d è M a r c e l l o), Chimica e industria, 1956, **38**, № 7, 571—575 (итал.; рез. франц., англ., нем.)

Исследована тройная система $H_2O$ — $CO(NH_2)_2$ (I) — биурет (II) при т-рах 15, 25 и 50°. Р-ры анализировались путем определения общего содержания азота по модифицированному методу Кьельдаля и колориметрич. определения **II** по р-ции с $CaSO_4$; сравнение последнего метода с методом Кьельдаля для водн. р-ров **II** приводит к удовлетворительному совпадению. Результаты анализов представлены в виде таблиц и треугольных диаграмм. Твердая фаза состоит из **I** и моногидрата **II**. Комплексы **I** и **II** в твердой фазе не обнаружены. Ниже 70° **II** заметно не гидролизуется. Б. Анваер

**33943. Равновесие в системе амин — вода — едкая щелочь. IV. Взаимная растворимость в системе α-пиколин — вода. V. Взаимная растворимость в системе никотин — $H_2O$ — NaOH. И с и г у р о, К о м э т а н и, К о д з а т а н и. VI. Взаимная растворимость в системе гептиламин — $H_2O$ — NaOH; VII. Взаимная растворимость в системе бутиламин — $H_2O$ — NaOH. И с и г у р о, К а м э т а н и. VIII. Взаимная растворимость системы пиридин — $H_2O$ — NaOH. И с и г у р о, К а в а г у т и, М а ц у м о т о** (アミン-水-苛性アルカリ系の平衡. 第 4 報. α-Picoline-H₂ONaOH 系の相互溶解度. 第 5 報. Nicotine-H₂O-NaOH 系の相互溶解度. 石黒武雄, 龜谷富士夫, 古座谷醇. 第 6 報. Heptylamine?H₂ONaOH 系の相互溶解度. 第7報. Butylamine-H₂O-NaOH 系の相互溶解度. 石黒武雄, 龜谷富士夫. 第8報. ピリジン-水-苛性ソーダ系の相互溶解度. 石黒武雄, 河口太郎, 松本克), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1955, **75**, № 4, 434—438, **75**, № 5, 540—544; № 10, 1191—1195; 1196—1198; № 11, 1410—1413 (япон.; рез. англ.)

*IV*. С целью измерения взаимной растворимости в тройной системе 2-метилпиридин (I) — NaOH—$H_2O$ при 0°, 30, 60 и 90° определено кол-во каждого из компонентов в верхнем и нижнем слоях в равновесном состоянии и вычерчена кривая взаимной растворимости. С повышением т-ры конц-ия **I** возрастает при заданной конц-ии NaOH. При постоянной т-ре конц-ия **I** в верхнем слое возрастает при возрастании конц-ии NaOH в нижнем слое. Таким образом, взаимная растворимость системы **I** — $H_2O$—NaOH уменьшается с повышением т-ры.

Chem. Abstrs, 1956, **50**, № 4, 2587 K. Kitsuta

*V*. Измерена взаимная растворимость в системе никотин (II) — $H_2O$—NaOH при 0, 30, 60 и 90° и построены диаграммы равновесия. Кривая распределения, построенная так, что абсциссой является конц-ия NaOH в нижнем слое, а ординатой — конц-ия **II** в верхнем слое, линейна в ограниченной области конц-ий, выраженных в мольных долях, и отклоняется от при-

мой при очень низкой или очень высокой конц-ии. Эти кривые при различных т-рах почти параллельны. Содержание **II** в верхнем слое превышает 90%, если кол-во NaOH в нижнем слое > 20%. Практически отсутствует **II** в нижнем слое, если NaOH нет в верхнем слое, за исключением случая при 0°, когда в верхнем слое содержится почти 100% **II** при содержании NaOH 35—40%. Равновесная конц-ия **II** растет с повышением т-ры при заданной конц-ии р-ра NaOH. Результаты этих опытов позволяют предложить удобный метод высаливания **II**.

*VI.* Измерена взаимная растворимость в системе гептиламин (**III**) — вода при 0°—90°. Получены кривые индивидуальной растворимости. Исследовано студнеобразное состояние системы, возникающее при 30—70 вес. % **III**; высказано предположение о существовании семиводного гидрата **III**. В тройной системе определена взаимная растворимость при 20,3°; 40,2; 59,7 и 79,4° и получена равновесная диаграмма. Кривые распределения, связывающие конц-ию **III** в верхнем слое с конц-ией NaOH в нижнем слое (в мольных долях), представляют собой при различных т-рах приблизительно параллельные друг другу прямые линии. Конц-ия **III**, находящегося в равновесии с р-ром NaOH определенной конц-ии, возрастает с ростом т-ры и конц-ии **III** в верхнем слое тем более, чем больше конц-ия NaOH в нижнем слое при постоянной т-ре.

*VII.* Измерена взаимная растворимость в системе бутиламин (**IV**) — $H_2O$—NaOH при 20,0, 40,0 и 60,2°. Построены бинодальная кривая и кривые распределения. Показано, что дегидратация **IV** в верхних слоях тем значительнее, чем выше т-ра, если конц-ия NaOH в нижних слоях задана. При постоянной т-ре возрастание конц-ии NaOH приводит к возрастанию конц-ии **IV.** Между этими двумя в-вами существует линейная зависимость, если их конц-ии выражены в молярных долях. С. Рубинчик

*VIII.* Исследована взаимная растворимость в системе пиридин (**V**) — $H_2O$—NaOH при 0, 30, 60, 90°; приведены диаграммы равновесия и определены положения коннод. Взаимная растворимость **V** и $H_2O$ заметно зависит от т-ры и присутствия NaOH. При постоянной т-ре взаимная растворимость уменьшается с увеличением конц-ии NaOH, а конц-ия **V** в равновесии с р-ром NaOH определенной конц-ии возрастает с т-рой. Часть III см. РЖХим, 1956, 74385. Н. Афонский

**33944. Исследование трехфазных равновесий в системе анилин — солянокислый анилин — вода. Сусарев М. П., Смирнова Н. А.,** Вестн. Ленингр. ун-та, 1956, № 16, 85—104

Исследована растворимость солянокислого анилина в двухфазном смешанном р-рителе анилин (**I**) — вода (**II**) при 25°. Определены составы сосуществующих анилиновой и водн. фаз. На треугольнике Гиббса вычерчены изотерма растворимости, изотерма расслаивания и соответствующие конноды. У исследованных р-ров измерены парц. давления пара **I** и **II** и общее давление пара в зависимости от состава р-ра. Измерения давления паров проводились динамич. методом. Найденные величины представлены в виде таблиц и графиков. При изменении состава р-ра по изотерме растворимости парц. давления паров **I** и **II** изменяются в противоположных направлениях; с увеличением в насыщ р-ре мол. доли **I** парц. давление паров **II** уменьшается, а у **I** увеличивается. Общее давление пара насыщ. р-ра при увеличении мол. доли **I** падает. Полученные эксперим. данные рассмотрены с точки зрения термодинамич. теории трехкомпонентных гетерог. систем, развиваемой А. В. Сторонкиным. Обсуждены формы изотерм растворимости и расслаивания, рассмотрено изменение хим. потенциалов компонентов. С. Бык

**33945. О распределении хлористого кобальта между водой и трибутилфосфатом. Шатле, Нико** (Sur le partage du chlorure de cobalt entre l'eau et le tributylphosphate. Chatelet Marcel, Nicaud Claude), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 11, 1471—1474 (франц.)

Изучено распределение $CoCl_2$ (**I**) между водой и трибутилфосфатом (**II**) при т-рах 25, 35, 40 и 50°. Опыты проводились с конц. р-рами **I**; так, при 25° конц-ия водн. фазы варьировалась от 419 до 257 *г/л* **I** и соответственно от 13,87 до 0,96 *г/л* **I** в **II**. В пределах ошибок опыта данные по распределению **I** между $H_2O$ и **II** для всех т-р укладываются на одну кривую, т. е. коэфф. распределения не изменяется с т-рой. Предполагая, что в водн. р-ре **I** имеется неионизованный димер $(CoCl_2)_2$ и что только этот димер распределяется между $H_2O$ и **II**, выводится соотношение $\lg K_a = \lg b + 0{,}833 \lg A_S$, где $K_a$ — кажущийся коэфф. распределения, $b$ — постоянная и $A_S$ — конц-ия **I** в **II**. По эксперим. данным $\lg K_a = f(\lg A_S)$ дает прямую с угловым коэфф. 0,85, что подтверждает гипотезу о существовании димера. Б. Анваер

**33946. Системы, образованные тетрахлоридами циркония и гафния с ацетонитрилом и изоамиловым эфиром. Ларсен, Треворроу** (The systems formed by zirconium and hafnium tetracloride with acetonitrile and isoamyl ether. Larsen Edwin M., Trevorrow LaVerne E.), J. Inorg. and Nuclear Chem., 1956, **2**, № 4, 254—259 (англ.)

Изученные при 25° системы характеризуются ограниченной взаимной растворимостью $CH_3CN$ и изоамилового эфира. Прибавление третьего компонента, тетрахлорида циркония или гафния ($MCl_4$), понижает взаимную растворимость. Растворимость $MCl_4$ в фазе, богатой ацетонитрилом (фаза I), несколько больше, чем в фазе, богатой изоамиловым эфиром (фаза II). Бинодальная кривая пересекается прямой, представляющей равновесие $MCl_4 \cdot 2CH_3CN$ с двумя жидкими фазами различных составов. В нонвариантной точке мольные отношения ацетонитрила к $MCl_4 \approx 33:1$. Соединения $MCl_4 2CH_3CN$ более устойчивы, чем соединения $MCl_4$ с изоамиловым эфиром. Последние существуют в равновесии только с насыщ р-рами чистого р-рителя. Измерения распределения $ZrCl_4$ и $HfCl_4$ между фазами I и II показали несколько большую конц-ию последнего в фазе II. Максимум фактора распределения Hf/Zr=1,8. Вследствие эксперим. трудностей часть системы, богатая изоамиловым эфиром, представлена предположительно. Н. Евсеева

**33947. Взаимная растворимость в тройных жидких системах. III. Система вода — метиловый спирт — дихлорэтан и некоторые закономерности растворения в системах со спиртами. Измайлов Н. А., Франке А. К.,** Ж. физ. химии, 1955, **29**, № 4, 620—628

Методом изотермич. титрования (сообщение I, РЖХим, 1956, 46364) изучена взаимная растворимость в системе вода — метиловый спирт — дихлорэтан. Обнаружена большая асимметричная область расслаивания. Состав сопряженных р-ров определялся по показателям преломления. Крит. точка смешиваемости определена методом В. Ф. Алексеева (Горный журнал, 1885, **2**, 385); отвечающий ей р-р содержит 6,2 вес. % воды, 25,9 вес. % спирта и 67,9 вес. % дихлорэтана. Для выяснения влияния отдельных компонентов на их взаимную растворимость в тройных системах были сопоставлены системы, различающиеся одним компонентом, из воды, изопропилового спирта и различных органич. р-рителей, не смешивающихся с водой. Чем легче органич. р-ритель образует водородные связи с водой и спиртом, тем больше молекул воды содержится в крит. р-ре. Для определения влияния спирта на вза-

имную смешиваемость рассмотрены 3-компонентные системы из воды, дихлорэтана и спиртов: метилового, этилового, изопропилового. Чем больше диэлектрич. постоянная спирта, тем больше в крит. р-ре содержится молекул спирта и дихлорэтана и тем меньше молекул воды. Сообщение II см. РЖХим, 1957, 11198.

Л. Антонова

33948. **Тройная система этиловый эфир — *н*-гептан — вода при 30°. Швепп, Лора** (Ternary system ethyl alcohol — *n*-heptane — water at 30° C. Schweppe Joseph L., Lorah James R.), Industr. and Engng. Chem., 1954, **46**, № 11, 2391—2392 (англ.)

При 30 ± 0,03° в системе наблюдается широкая область несмешиваемости, границы которой установлены путем определения хим. состава сопряженных фаз, плотности и коэфф. преломления. Результаты представлены в таблице и на диаграммах, согласно которым содержание этилового спирта в водн. слое значительно выше, чем в гептановом. Максим. содержанию 75,2% отвечает 5,5% во втором слое. Максим. содержание спирта в гептановом слое, равное 14,5%, наблюдается при 66,3% спирта в водн. слое. Н. Евсеева

33949. **Четверные жидкостные системы с тремя жидкими фазами. Хартуиг, Худ, Мейкок** (Quaternary liquid systems with three liquid phases. Hartwig George M., Hood George C., Maykock Russel L.), J. Phys. Chem., 1955, **59**, № 1, 52—54 (англ.)

Исследована растворимость при 25° в системах: вода — ацетонитрил — бензол — гептан (**I**) и вода — сульфолан (S-диокись тетрагидротиофена) — бензол — гептан (**II**). В каждой системе установлена область равновесного сосуществования трех жидких фаз. На примере системы **I** рассмотрено фазовое равновесие четверной системы, составленной из двух тройных систем, имеющих крит. точку расслаивания, и двух систем с бинодальной кривой без крит. точки. В системе **II** выше 100° расслаивания не происходит. Е. Банашек

---

33950 К. **Физико-химические равновесия и термодинамические данные для смесей газов при высоких температурах. Рибо, Мансон** (Equilibres physico-chimiques et données thermodynamiques des mélanges gazeux aux températures élevées. Ribaud G., Manson N. Publs scient. et techn. Ministère air, 1954, № 294, I — III, 111 p., ill.) (франц.)

33951 К. **Теплоемкости и энтропии углеводородов и некоторых горючих жидкостей. Обер, Сиволобов** (Chaleurs spécifiques et entropies des hydrocarbures et de quelques combustibles liquides. Aubert M., Sivolobov N. Publs scient. et techn. Ministère air, 1955, № 297, I—IV, 202 p.) (франц.)

---

33952 Д. **Калориметрически-термодинамическое исследование камфоры. Энгельбах** (Kalorimetrisch-thermodynamische Untersuchungen an Campher. Engelbach Heinz. Diss., Naturwiss.-math, F., Heidelberg, 1953, 56 Bl. Maschinenschr.), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, **B**, № 3, 223 (нем.)

**См. также:** Фазовые переходы 33663, 33668, 33738, 33770, 33771, 33784, 33787, 33789, 33790, 33802, 33803, 35080, 35087. Термохимия 34046, 34084, 34615. Термодинамика: кристаллов 33695, 33696, 34018. Ур-ния состояния 33815, 33828, 34015. Равновесия 34145, 34158, 34160, 34161, 34164, 34165. Физ.-хим. анализ систем: металлич. 33653—33655, 33662, 33703, 33769; неорганич. 33527, 33656, 33669, 33809; органич. 33825, 34118, 34599. Приборы и методы 34821—34825, 35082. Др. вопр. 33512, 33513, 33518—33520, 33522, 33572, 34030, 34085, 34586, 36541

## КИНЕТИКА. ГОРЕНИЕ. ВЗРЫВЫ. ТОПОХИМИЯ. КАТАЛИЗ

Редакторы *Х. С. Багдасарьян, А. С. Соколик, А. Б. Шехтер*

33953. **Теоретические предэкспоненциальные факторы для двенадцати бимолекулярных реакций. Хершбак, Джонстон, Питцер, Пауэлл** (Theoretical pre-exponential factors for twelve bimolecular reactions. Herschbach Dudley R., Johnston Harold S., Pitzer K. S., Powell R. E.), J. Chem. Phys., 1956, **25**, № 4, 736—741 (англ.)

Для двенадцати р-ций неорганич. молекул $NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2$, $NO_2 + O_3 \rightarrow NO_3 + O_2$, $NO_2 + F_2 \rightarrow NO_2F + F$, $NO_2 + CO \rightarrow NO + CO_2$, $2NO_2 \rightarrow 2NO + O_2$, $NO + NO_2Cl \rightarrow NOCl + NO_2$, $2NOCl \rightarrow 2NO + Cl_2$, $NOCl + Cl \rightarrow NO + Cl_2$, $NO + Cl_2 \rightarrow NOCl + Cl$, $F_2 + ClO_2 \rightarrow FClO_2 + F$, $2ClO = Cl_2 + O_2$, $COCl + Cl \rightarrow CO + Cl_2$ рассчитаны предэкспоненциальные множители методом активированного комплекса, приближенно путем замены неорганич. молекул сходными органич. с известными термодинамич. свойствами, а также по простой теории столкновений. Для всех р-ций заторможенное внутреннее вращение заменялось свободным. Для активированного комплекса $NO — O_3$ путем введения деформационных и валентных силовых констант вычислены нормальные колебания. Учет координаты р-ции сделан формально путем отбрасывания одного из колебаний и заменой его поступательным движением. Вырождение электронного состояния активированного комплекса определялось по соответствующему вырождению продуктов или начальных в-в. Вычисленные предэкспоненциальные множители по методу активированного комплекса совпадают с опытными с точностью до одного порядка, однако всегда ниже их. Это связано с тем, что в активированном комплексе межатомные расстояния больше, чем предполагалось. Замена неорганич. молекул углеводородами ухудшает результат: появляется неопределенный множитель порядка $10^2$. Простая теория столкновений дает повышенное значение предэкспоненциального множителя в $10—10^3$ раз, причем предэкспонент оказывается мало чувствительным к геометрии активированного комплекса. Е. Никитин

33954. **Некоторые методы изучения быстрых газофазных реакций. Смит** (Some methods of studying fast gas-phase reactions. Smith J. W.), Sci. Progr., 1955, **43**, № 170, 273—284 (англ.)

Обзор. Библ. 25 назв. Э. Блюмберг

33955. **Фотоэлектрические методы исследования быстрых газофазных реакций. Джонстон** (Photoelectric methods for following fast gas-phase reactions. Johnston Harold S.), Disc. Faraday Soc., 1954, № 17, 14—21; disk. 90—113 (англ.)

Описано несколько установок для измерения скоростей быстрых (время полупревращения $\tau = 0,1—1$ сек.) газофазных р-ций в широком интервале давлений (0,1—40 000 *мм* рт. ст.) и т-р (от —80 до 600°). При $\tau < 0,1$ сек. в реакционной системе из-за очень большой скорости тепловыделения (или поглощения тепла, в случае эндотермич. р-ций) не удается сохранять изотермич. режим в течение р-ции. Установки снабжены устройством для быстрого смешивания реагентов и быстрого нагревания (или охлаждения) смеси до заданной т-ры (конструкция таких устройств меняется в зависимости от области давлений, в которой производятся кинетич. измерения), а также регистрирующим устройством, служащим для измерения конц-ии исходных реагентов или продуктов по ходу р-ции по их спектрам поглощения. Монохроматич. световой пучок, на пути которого помещен сектор, вращающийся с

большей скоростью (шкала времени), пройдя через реактор, попадает на фотоумножитель, соединенный с осциллоскопом. На экране последнего, таким образом, регистрируется кривая конц-ия — время. В качестве удобных объектов для изучения фотоэлектрич. методами указаны р-ции, реагентами или продуктами которых являются $O_3$, $F_2$ или окислы азота. Г. Королев

33956. **Спектроскопические исследования реагирующих молекул по методу изолирующей матрицы. Беккер, Пиментел** (Spectroscopic studies of reactive molecules by the matrix isolation method. Becker Edwin D., Pimentel George C.), J. Chem. Phys., 1956, **25**, № 2, 224—228 (англ.)

Описывается применение метода матрицы для изучения свойств реагирующих или нестабильных молекул. Метод основан на дисперсии химически активного в-ва в большом кол-ве инертного в-ва (матрицы) при т-ре достаточно низкой, чтобы затормозить диффузию активных молекул. По сравнению с прежними опытами (РЖХим, 1957, 14737) описываемая методика приспособлена преимущественно для целей ИК-спектроскопии. Рассмотрены требования к материалу матрицы: инертность, способность препятствовать диффузии активных молекул, прозрачность, летучесть. Отношение молярных долей матрицы изучаемого компонента очень важно, поскольку активные молекулы не должны располагаться слишком близко одна от другой; обычно недопустимы соотношения менее 100. Описывается эксперим. методика и результаты исследования данным способом свободного радикала $NO_2$ и молекул HBr, HCN, $HN_3$, $NH_3$ и $H_2O$, причем Xe, $N_2$ и Ar служили матрицами при 20° K. Показано, что колебательные частоты упомянутых молекул близки к известным из спектров соответствующих частиц в газообразном состоянии. В. Дианов-Клоков

33957. **Кинетика и механизм разложения окиси азота. Розловский А. И.**, Ж. физ. химии, 1956, **30**, № 6, 1349—1355 (рез. англ.)

Распад NO катализируется добавками $O_2$, эффект заметен при содержании $O_2$ свыше 10%. Кинетика р-ции в широком диапазоне составов описывается эмпирич. выражением: $-d\,[NO]/dt = k_a\,[NO]^2 + k_b\,[NO]\sqrt{[O_2]}$, где $k_a = 2{,}2\cdot10^{14}\exp(-78\,200/RT)$ *см³/моль сек*, $k_b = 1{,}3\cdot10^{12}\exp(-84\,800/RT)$ *см¹·⁵/моль⁰·⁵ сек*. Эта зависимость выведена из условия протекания р-ции по параллельным бимолекулярному (NO + NO) и цепному ($O + NO = O_2 + N$, $N + NO = N_2 + O$) механизмам. При $[O_2] \leqslant [NO]$ преобладает бимолекулярная р-ция. Для бимолекулярного механизма вычислена $k_a = 2{,}9\cdot10^{14}\cdot\exp(A/RT)$, в согласии с опытом. Цепная р-ция обуславливается установлением равновесной конц-ии активных центров (атомарного O), происходящим на стенках реактора. Данные Зельдович Я. Б. и др. (Окисление азота при горении. Изд-во АН СССР, 1947) о кинетике обратимого распада NO в продуктах р-ции горючих смесей могут быть описаны аналогичным выражением, если принять, что скорость р-ции N + NO много больше, чем для $N + O_2$. При этом для необратимого распада NO в продуктах сгорания смесей с избытком $O_2$ $-d\,[NO]/dt = k_b\,[NO]\sqrt{[O_2]}$, где $k_b = 0{,}64\cdot10^{12}\exp(-86\,000/RT)$ в хорошем согласии с вышеуказанными значениями предэкспонента и эффективной энергии активации. Для смесей с избытком горючего отношение скоростей цепной и бимолекулярной р-ций качественно согласуется с опытом. А. Розловский

33958. **Механизм пиролиза и окисления органических соединений в паровой фазе. Летор** (Mécanisme de pyrolyse et d'oxydation des vapeurs organiques. Letort Maurice), Chimie et industrie, 1956, **76**, № 3, 430—452 (франц.; рез. англ., исп.)

Обзор. Библ. 42 назв. С. Поляк

33959. **Пиролиз диметилртути. Часть 2. Механизм реакции. Лонг** (The pyrolysis of mercury dimethyl. Part 2. The reaction mechanism. Long L. H.), Trans. Faraday Soc., 1955, **51**, № 5, 673—679 (англ.)

Автор предлагает 2 возможные схемы вторичных р-ций, протекающих при пиролизе $Hg(CH_3)_2$ вслед за первичным разложением на $CH_3$ и $HgCH_3$: 1) $CH_3 + CH_3 \rightarrow CH_4 + CH_2$; $CH_2 + CH_2 \rightarrow C_2H_4$ полимеризуется); 2) $CH_3 + CH_3 \rightarrow C_2H_6$; $CH_3 + C_2H_6 \rightarrow CH_4 + C_2H_5$; $CH_3 + C_2H_5 \rightarrow CH_4 + C_2H_4$; $CH_3 + C_2H_5 \rightarrow C_3H_8$ и т. д. Автор считает, что при пиролизе в статич. условиях (часть I, РЖХим, 1957, 11215) р-ция $CH_3 + (CH_3)_2Hg \rightarrow CH_4 + CH_3HgCH_2$ не имеет существенного значения. А. Шилов

33960. **Механизм разложения первичных и вторичных бутильных радикалов. Мак-Несби, Дру, Гордон** (Mechanism of the decomposition of primary and secondary *n*-butyl free radicals. McNesby James R., Drew Charles M., Gordon Alvin S.), J. Chem. Phys., 1956, **24**, № 6, 1260 (англ.)

Механизм разложения первичных и вторичных бутильных радикалов исследовался путем масс-спектрометрич. анализа продуктов фотолиза и пиролиза ацетона в присутствии $CH_3CD_2CD_2CH_3$. В обоих случаях образуется пропилен с массой 45, тогда как этилен с массой 30 обнаружен только при фотолизе. Авторы считают наиболее вероятным следующий механизм разложения первичных и вторичных бутильных радикалов $CH_3CDCD_2CH_3 \rightarrow CH_3CD = CD_2 + CH_3$ и $CH_2CD_2CD_2CH_3 \rightarrow CH_3CD_2 + CD_2 = CH_2$ и предполагают, что внутримолекулярная передача водорода в данных условиях не имеет места. Г. Сергеев

33961. **Кинетика и механизм распада углеводородов. III. Инициирование крекинга бутана добавками азометана. Степухович А. Д., Никитин Е. Е.**, Ж. физ. химии, 1956, **30**, № 6, 1291—1296

Изучено инициирующее действие (ИД) добавок (1—3%) азометана (**I**) на распад бутана при 355° и начальном давл. 20—70 *мм* рт. ст. ИД растет с увеличением относительного кол-ва **I**. При данном проценте добавок ИД возрастает с увеличением начального давления, но предельный процент распада остается почти одним и тем же. Основываясь на механизме инициирования, предложенном ранее (РЖХим, 1957, 3778) выведено ур-ние, связывающее процент распада бутана и процент добавки I, которое согласуется с опытными данными. А. Степухович

33962. **Скорость и механизм некоторых реакций метилена. Кистяковский, Сауэр** (The rate and mechanism of some reactions of methylene. Kistiakowsky G. B., Sauer Kenneth), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 21, 5699—5700 (англ.)

Две кварцевые кюветы, заполненные парами кетена (**I**) при давл. 1—10 *мм* рт. ст., облучались одновременно прерывистым светом импульсной лампы $\lambda > 2200$ Å. В одну кювету добавлен инертный газ (100 *мм* рт. ст.), в другую — этилен (100 *мм* рт. ст.). При фотолизе **I** образуется CO, выход которого в присутствии инертного газа в 1,8 раза больше, чем в присутствии $C_2H_4$. При непрерывном слабом освещении отношение выходов CO равно 1,9. Возникающие при фотолизе радикалы метилена взаимодействуют с **I**, образуя разомкнутые радикалы циклопропанона $\cdot CH_2CH_2CO\cdot$ или $\cdot CH_2COCH_2\cdot$ в отношении 2 : 1. Первые быстро разлагаются с образованием $C_2H_4$ и CO, вторые имеют бо́льший период жизни и участвуют в образовании других продуктов фотолиза. Механизм превращений согласуется с результатами фотолиза **I** в присутствии $O_2$ (РЖХим, 1955, 48536). И. Верещинский

33963. **Медленное окисление метана. Эджертон, Минков, Салуджа** (The slow oxidation of methane. Egerton Alfred, Minkoff G. J., Sa-

l o o j a K. C.), Proc. Roy. Soc., 1956, **A235**, № 1201, 158—173 (англ.)

Изучена кинетика окисления $CH_4$ по данным хим. анализа и по изменению давления при 440—520° и давл. 100—350 *мм* рт. ст. в пирексовом сферич. сосуде, промытом $H_2F_2$. В зависимости от давления, состава смеси и т-ры порядок р-ции по общему давлению изменяется от 2,3 до 2,6, а энергия активации от 29 до 41 *ккал/моль*. В отличие от предыдущих исследований (Bone W. A., Allum R. E., Proc. Roy. Soc., 1932, **A134**, 578) авторы наблюдали образование наряду с $CH_2O$ больших кол-в $H_2O_2$, максим. конц-ия которой соответствует максим. скорости изменения давления. Накопление $H_2O_2$ по ходу р-ции происходит по экспоненциальному закону. В р-ции образуется также $H_2$ и не наблюдается образования $CH_3OH$, гидроперекиси метила, $C_2H_2$ и $C_2H_4$. Авторы считают, что при рассмотрении механизма окисления $CH_4$ необходимо обратить особое внимание на факт образования больших кол-в $H_2O_2$. Н. Ениколопов

**33964. Некоторые наблюдения над реакцией окисления изобутана и пропилена. Р и д ж** (Some observations on the oxidation of isobutane and propylene. R i d g e M. J.), Austral. J. Chem., 1956, **9**, № 2, 296—299 (англ.)

Влияние добавок инертного газа на максим. скорость изменения давления ($\rho_{макс}$) при окислении $C_3H_6$ при 291° незначительно, тогда как период индукции окисления ($\tau$) при этом заметно сокращается. Эти данные согласуются с результатами, полученными ранее (РЖХим, 1957, 22371) для *изо*бутана. Изменение состояния поверхности реакционного сосуда в одинаковой степени влияет на $\rho_{макс}$ и $\tau$ окисления *изо*бутана. Авторы считают, что удлинение $\tau$ связано с гибелью на активированной поверхности сосуда активных центров, ответственных за вырожденные разветвления, и что уменьшение в этих условиях $\rho_{макс}$ носит вторичный характер, так как оно обусловлено большей глубиной р-ции в конце $\tau$ при больших $\tau$. З. Майзус

**33965. Газовое инициирование процесса окисления сжиженного бутана при температурах, близких к критической. Э м а н у э л ь Н. М.,** Докл. АН СССР, 1956, **110**, № 2, 245—248

Предложенный автором ранее (РЖХим, 1956, 50223; 1957, 22396) метод газового инициирования цепных жидкофазных р-ций окисления углеводородов применен к процессу окисления сжиженного бутана при 135°, давл. 50 *атм* и скорости продувания воздуха 20 *л/час*. В этих условиях неинициированная р-ция развивается крайне медленно. При добавлении в течение всего процесса окисления к продуваемому воздуху 2% $NO_2$ скорость р-ции резко возрастает: за 6 час. образуется 10 мол. % $CH_3COOH$ и 7 мол. % $C_2H_5COCH_3$. При прекращении подачи $NO_2$ через 1,5 часа после начала р-ции скорость дальнейшего образования $CH_3COOH$ и $C_2H_5COCH_3$ не уменьшается, а, наоборот, увеличивается по сравнению с непрерывным продуванием воздуха, содержащего $NO_2$. Автор считает, что это различие связано с тем, что наряду со стимулирующим действием $NO_2$ в его присутствии происходит образование продуктов, тормозящих процесс окисления. Начальное стимулирующее действие $NO_2$, по мнению автора, объясняется искусств. увеличением скорости зарождения активных центров цепной р-ции с вырожденными разветвлениями. З. Майзус

**33966. Реакция активного азота с цианистым метилом. Ф о р с т, У и н к л е р** (Reaction of active nitrogen with methyl cyanide. F o r s t W., W i n k l e r C. A.), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 10, 1424—1427 (англ.)

Основными продуктами р-ции, изученной при 90—460°, являются $H_2$ и HCN. В меньшем кол-ве обнаружены также $(CN)_2$, $CH_4$, $C_2H_6$, $C_2H_4$, $C_2H_2$ и предположительно метилизонитрил. Выше некоторой крит. скорости потока $CH_3CN$ выход первичных продуктов р-ции остается постоянным, что указывает на полное расходование азота при данных условиях. Максим. выход заметно повышается с ростом т-ры. Высказано предположение, что основными р-циями являются следующие: $N + CH_3CN \rightarrow 2HCN + H$; $H + CH_3CN \rightarrow C_2N_2 + H_2 + H$; $N + CH_3CN \rightarrow HON + CN + H_2$. Этан, обнаруженный при высоких т-рах и скоростях потока выше критического, возможно, получается путем рекомбинации радикалов $CH_3$, образующихся по р-ции $H + CH_3CN \rightarrow HCN + CH_3$. Эта же р-ция приводит к образованию $CH_4$. Остальные продукты получаются при взаимодействии реакционных осколков CH, $CH_2$, $CH_3$ и CN, получающихся согласно схеме $CH_3CN + N \rightarrow CH_3CN \cdot N$, $CH_3CN \cdot N + N \rightarrow N_2$ + реакционные осколки. В. Струнин

**33967. Исследование кинетики и механизма медленного окисления уксусного и пропионового альдегидов в газовой фазе. К о м б, Н и к л о з, Л е т о р** (Contribution à l'étude cinétique du mécanisme d'oxydation lente des aldéhydes acétique et propionique gazeux. C o m b e A., N i c l a u s e M., L e t o r t M.), Rev. Inst. franç. pétrole, 1955, **10**, № 7, 786—804 (франц.)

Изложение представлений авторов в области медленного окисления. Э. Блюмберг

**33968. Окисление алифатических спиртов в газовой фазе. I. Этиловый спирт: продукты, получающиеся на ранних стадиях. К а л л и с, Н ь ю и т т** (The gaseous oxidation of aliphatic alcohols. I. Ethyl alcohol: the products formed in the early stages C u l l i s C. F., N e w i t t E. J.), Proc. Roy. Soc., 1956, **A237**, № 1211, 530—542 (англ.)

Изучена кинетика окисления $C_2H_5OH$ в статич. системе (пирексовый сосуд, 270—370°). Во время индукционного периода (ИП) образуются только $CH_3CHO$ и $H_2O_2$, при дальнейшем окислении — также и $CH_2O$, $CH_3OH$, к-ты, CO, надкислоты и алкилгидроперекиси. Величина ИП не зависит от давления $O_2$ и $C_2H_5OH$, изменяясь пропорционально давлению $C_2H_5OH$ лишь при небольшой величине последнего. Увеличение отношения поверхности к объему (*S/V*) до 2 сокращает, а более 2 — удлиняет ИП. Увеличение *S/V* уменьшает выход перекисей, а промывка сосуда р-ром KCl приводит к полному их исчезновению в продуктах р-ции. Показано, что ИП сокращается прямо пропорционально добавке $CH_3CHO$ вплоть до давления $CH_3CHO$, наблюдаемого в конце ИП р-ции без добавок. Это указывает на то, что $CH_3CHO$ определяет величину ИП. Результаты обсуждаются с точки зрения теории разветвленных цепных р-ций. В. Антоновский

**33969. Метод объемной струи в химической кинетике. Д е н б и, П е й д ж** (The capacity flow method in chemical kinetics. D e n b i g h K. G., P a g e F. M.), Disc. Faraday Soc., 1954, № 17, 145—151, Discuss 220—234 (англ.)

**33970. Метод гашения для изучения быстрых реакций. П и н с е н т** (A quenching method for studying rapid reactions. P i n s e n t B. R. W.), Disc. Faraday Soc., 1954, № 17, 140—141, Disk. 220—234 (англ.)

Развитием метода, предложенного ранее (Ferguson, Roughton, J. Physiol., 1934, 83, 68), можно определять скорости р-ций, с временами полупрохождения от 50 мсек до 2 сек. В качестве примера исследована р-ция $CO_2$ с $OH^-$ в карбонат-бикарбонатном буфере. Точность измерения достигает ±7% при времени полупрохождения р-ции 0,4 сек. Для исследования требуется 20—25 *мл* каждого из реагирующих в-в. Ю. П.

**33971. О стабильности и реакциях иона $H_2O^+$ в водном растворе. В е й с с** (On the stability and the re-

actions of the $H_2O^+$ ion in aqueous solution. Weiss J.), Experientia, 1956, 12, № 7, 280—281 (англ.; рез. нем.)

Молекулярный ион $H_2O^+$, обнаруженный масс-спектрометрически в газообразном состоянии, возможно обладает устойчивостью в водн. р-ре. Образующиеся в водн. р-ре радикалы OH могут присутствовать в форме гидратированного иона $H_2O^+$ в соответствии с равновесием $H_2O^+_{(aq)} + H_2O \rightleftarrows H_3O^+_{(aq)} + OH$, которое следует принимать во внимание в кислом водн. р-ре

И. Верещинский

**33972. Кинетика реакции углекислого газа с гидроксильными ионами. Пинсент, Пирсон, Раутон** (The kinetics of combination of carbon dioxide with hydroxide ions. Pinsent B. R. W., Pearson L., Roughton F. J. W.), Trans. Faraday Soc., 1956, 52, № 11, 1512—1520 (англ.)

Константа скорости $\kappa$ р-ции $CO_2 + OH^- \rightarrow HCO_3^-$ определялась по тепловому методу исследования быстрых р-ций (РЖХим, 1956, 401) при 0°—40° путем смешивания 0,005—0,05 *M* р-ров $CO_2$ и NaOH. Найдено, что $\kappa = 4{,}2 \cdot 10^{13} \exp(-13\,250/RT)$ *л/моль сек.* При увеличении ионной силы р-ра от нуля до 5,0 lg $\kappa$ увеличивается от 3,77 до 4,31 в присутствии NaCl, KCl и $Na_2CO_3$; влияние $NaNO_3$ и $Na_2SO_4$ несколько меньше. С помощью полученных данных внесены поправки в величину константы скорости $\kappa'$ р-ции $CO_2 + H_2O \rightarrow H_2CO_3$ (Pinsent, Roughton, Trans. Faraday Soc., 1951, 47, 263).

А. Ревзин

**33973. Торможение ядами каталитического разложения перекиси водорода как метод исследования сточных вод. Кёппен** (Verzögerung des katalytischen Wasserstoffperoxyd-Zerfalles durch Gifte als Untersuchungsmethodik an Abwässern. Köppen Rudolf), Kolloid-Z., 1954, 139, № 3, 172 (нем.)

Малые примеси ядов в $H_2O$ могут быть обнаружены по понижению скорости каталитич. разложения $H_2O_2$ в р-ре. При введении 1 моля KCN в 200 000 *л* $H_2O$ скорость разложения $H_2O_2$ на чистой и промотированной Pt уменьшается вдвое. Рекомендуется использование этого метода при исследовании хим. состава сточных вод.

И. Хомякова

**33974. Использование перекиси водорода для окисления двухвалентного железа в растворах никелевого катализатора. Коблянский А. Г., Каменева Н. Х.**, Тр. Краснодарск. ин-та пищ. пром-сти, 1956, вып. 13, 3—7

Изучено окисление перекисью водорода 2-валентного железа в «р-рах Ni-катализатора», содержащих 8,37 *г* Ni на 1 *л* и 0,72 *мг-экв* $Fe^{2+}$ в виде сульфатов, а также $H_2SO_4$ и некоторых органич. в-в, полученных на Краснодарском масложиркомбинате после гидрогенизации жиров при разварке катализаторного сала. При этом, из-за присутствия органич. в-в, расходуется кол-во $H_2O_2$, в 1,5—2 раза превышающее кол-во, требуемое на окисление $Fe^{2+}$; расход $H_2O_2$ уменьшается с увеличением до определенного предела конц-ии $H_2SO_4$, а также при введении в р-р $Na_2CO_3$ или $CuSO_4$ и увеличивается при повышении т-ры. По мнению авторов, применение $H_2O_2$ для окисления $Fe^{2+}$ в катализаторных цехах гидрогенизационных заводов может упростить процесс окисления и сократить затраты труда на регенерацию Ni и Cu из отработанных катализаторов.

С. Киперман

**33975. Перекисные продукты в катализе $H_2O_2$ солями бария и молибдена. II. Богданов Г. А., Беркенгейм Т. И., Прохорова И. К.**, Ж. физ. химии, 1956, 30, № 6, 1223—1227 (рез. англ.)

По скорости выделения $O_2$ изучена кинетика разложения $H_2O_2$ при совместном действии $BaCl_2$ и $Na_2MoO_4$. Установлено, что в этой системе образуется два устойчивых продукта — $BaMoO_6$ ярко-желтого цвета и $BaMoO_8$ — красного. Оба в-ва могут быть выделены — один при действии 30%-ной $H_2O_2$ на насыщ. р-р $Na_2MoO_4$ в присутствии избытка $BaCl_2$, второй при действии более конц. $H_2O_2$ на $Na_2MoO_6$. При конц-иях $[Na_2MoO_4] = [BaCl_2] =$ 0,017 н., $[H_2O_2] = 0{,}17$ н. в нейтр. среде разложение $H_2O_2$ идет с энергией активации 21,2 *ккал*, но эта величина несколько меняется с изменением $[H_2O_2]$. Скорость р-ции уменьшается с уменьшением pH системы. Часть I см. РЖХим, 1957, 7526.

Д. Кнорре

**33976. Обмен кислородом между оксианионами и водой. Бромат- и йодат-ионы. Хорниг, Батлер, Мак-Доналд** (The oxygen exchange between oxyanions and water; bromate and iodate ions. Hoering T. C., Butler R. C., McDonald H. O.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 19, 4829—4831 (англ.)

Кинетика обмена O между $BrO_3^-$, меченным $O^{18}$, и водой изучалась в $H_2O$ и $D_2O$ при 20—35° и ионной силе р-ра 0,900. Скорость р-ции выражается ур-нием $R = k(H^+)^2 (BrO_3^-)$; $\kappa_H = 6{,}60 \cdot 10^{-3}$ *л²/моль² сек* при 30°. Энергия активации 14 230 *кал/моль*. На скорость р-ции не влияют свет, добавление $Br_2$ или увеличение поверхности стекла. $k_D/k_H = 1{,}72$. Обмен между $JO_3^-$ и водой завершается в течение одной минуты и недоступен для измерения.

А. Ревзин

**33977. Кинетика реакции железо (2+) — кислород в растворе серной кислоты. Хафман, Дейвидсон** (Kinetics of the ferrous iron — oxygen reaction in sulfuric acid solution. Huffman Robert E., Davidson Norman), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 19, 4836—4842 (англ.)

Изучена кинетика брутто-реакции $4Fe^{2+} + O_2 \rightarrow 4Fe^{3+} + 2H_2O$ в р-рах $H_2SO_4$ начальных конц-иях $Fe^{2+}$ 0,001—0,04 *F* и разных давлениях *P* кислорода. При 140—180° скорость р-ции выражается ур-нием $-d(Fe^{2+})/dt = k_2(Fe^{2+})P + k_3(Fe^{2+})^2 P$. При 159° и 1F $H_2SO_4$ $k_2 = 1{,}93 \cdot 10^{-5}$ *л/атм сек*, $k_3 = 1{,}60 \cdot 10^{-3}$ *л/моль·атм сек*; соответствующие энергии активации (*ккал/моль*) $E_2 = 13{,}4 \pm 2$, $E_3 = 16{,}3 \pm 2$. При 30,5° наблюдается только тримолекулярная р-ция; величина $k_3 = 2{,}78 \cdot 10^{-6}$ не совпадает с вычисленной из величины $E_3$ для высокотемпературного интервала. Скорость р-ции не зависит от $[Fe^{3+}]$, $[NH_4^+]$ и величины поверхности стекла и немного увеличивается с ростом pH. $k_3$ увеличивается в уменьшающейся степени с ростом конц-ии $SO_4^{2-}$. Это ускорение авторы объясняют образованием комплексов $SO_4^{2-}$ с $Fe^{2+}$. Найдено, что р-ция катализируется $Cu^{2+}$ в соответствии с ур-нием — $-d(Fe^{2+})/dt = 4k_9(F^{2+})(Cu^{2+})$; $k_9 = 1{,}9 \cdot 10^{-3}$ *л/моль сек.* Авторы предполагают, что стадией, лимитирующей скорость, в бимолекулярной части является р-ция $Fe^{2+} + O_2 \rightarrow Fe^{3+} + HO_2$ (или $Fe^{2+} + O_2 \rightarrow Fe^{4+} + H_2O_2$), а в тримолекулярной части $2Fe^{2+} + O_2 \rightarrow 2Fe^{3+} + H_2O_2$. На основе рассмотрения литературных данных авторы считают, что $k_3$, $k_9$ и в особенности $k_2$ увеличиваются в присутствии комплексообразующих анионов X в соответствии со степенью сродства $Fe^{2+}$ к X.

А. Ревзин

**33978. Кинетика и механизм разложения кислоты Каро. I. Болл, Эдуардс** (The kinetics and mechanism of the decomposition of Caro's acid. I. Ball Donald L., Edwards John O.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 6, 1125—1129 (англ.)

Кинетика разложения $H_2SO_5$ в фосфатном или карбонатном буферном р-ре изучалась путем йодометрич. определения конц-ии $H_2SO_5$ по ходу р-ции. Р-ция очень чувствительна к ничтожным катализирующим примесям, в частности к примесям соединений переходных металлов, но каталитич. р-ция может быть подавлена добавлением динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной к-ты (I). Кинетика разложения в присутствии I описывается ур-нием $-d[H_2SO_5]/dt =$



6*

$= k[H^+][H_2SO_5]^2 / K_2(1+[H^+]/K_2)^2$, где $K_2$ — вторая константа диссоциации $H_2SO_5$, равная из кривых титрования $4 \cdot 10^{-10}$. В соответствии с этим ур-нием при малых pH скорость равна $k_B[H^+][H_2SO_5]^2$ ($k_B = k/K_2$), при больших pH $k_A[H_2SO_5]^2/[H^+]$ $k_A = kK_2$, причем при 0° $k_A = 1{,}3 \cdot 10^{-11}$ сек.$^{-1}$, $k_B = 2{,}3 \cdot 10^8$ (*моль/л*)$^{-2}$*сек*$^{-1}$, соответствующие энергии активации равны 18 и 8 *ккал/моль*. Лимитирующей стадией процесса, по мнению авторов, является взаимодействие ионов $HSO_5^- + SO_5^{2-} \rightarrow HSO_6^- + SO_4^{2-}$, за которым следует быстрая р-ция $HSO_6^- + OH^- \rightarrow SO_4^{2-} + O_2$. Д. Кнорре

33979. **Кинетика окисления урана (4+) молекулярным кислородом в водных растворах хлорной кислоты. Халперн, Смит** (Kinetics of the oxidation of uranium (IV) by molecular oxygen in aqueous perchloric acid solution. Halpern J., Smith J. G.), Canad. J. Chem., 1956, **34**, № 10, 1419—1427 (англ.)

Кинетика р-ции $2U^{4+} + O_2 + 2H_2O \rightarrow 2UO_2^{2+} + 4H^+$ в водн. р-рах $HClO_4$ (0,05—0,5 н.) изучена при 20—30° и при давл. 0,96 *атм* $O_2$. Конц-ия $U^{4+}$ по ходу р-ции определялась путем титрования сульфатом церия в присутствии ферроина в качестве индикатора. Обнаружено, что скорость р-ции ($w$) следует ур-нию $w = k[U^{4+}][O_2]/[H^+]$, где $k = 2 \cdot 10^{14} \exp(-22\,000/RT)$. Добавки ионов $Mg^{2+}$, $Co^{2+}$ и $Mn^{2+}$ не влияют на $w$. Добавки 0,001 *моль/л* ионов $Cl^-$ уменьшают $w$ в 2 раза; при дальнейшем увеличении конц-ии $Cl^-$ в р-ре $w$, уменьшаясь, стремится к предельному значению, равному $\sim$0,2 от скорости неингибированной р-ции. Малые добавки (0,00005—0,0005 *моль/л*) ионов $Ag^+$ полностью ингибируют окисление $U^{4+}$, причем ингибирующее действие длится лишь в течение определенного промежутка времени ($\tau$), величина которого возрастает с увеличением $[Ag^+]$. По истечении $\tau$ р-ция протекает со скоростью, равной скорости неингибированной р-ции. В течение $\tau$ наблюдалось образование колл. суспензии серого цвета, что, по мнению авторов, обусловлено восстановлением иона $Ag^+$ до металлич. Ag. Обнаружено, что ион $Fe^{2+}$ также является ингибитором. Ионы $Hg^{2+}$ и $Cu^{2+}$ заметно катализируют окисление $U^{4+}$, причем добавки 0,00005 *моль/л* $Cu^{2+}$ увеличивают скорость р-ции в 3 раза. Предложен цепной механизм окисления, включающий развитие цепей при участии радикала $HO_2$ и иона $UO_2^+$. Г. Королев

33980. **О возможности и точности определения скорости окисления полухлористой меди в растворе комплексной соли методом измерения электропроводности. Чалтыкян О. А., Чтян Г. С., Дарбинян Г.**, Науч. тр. Ереванск. ун-та, 1956, **53**, 95—103 (рез. арм.)

Для изучения окисления иона $Cu^+$ газообразным кислородом по р-ции $2Cu^+ + 2H^+ + {}^1/_2O_2 \rightarrow 2Cu^{2+} + H_2O$ предложен метод измерения электропроводности р-ра, изменение которой связано почти исключительно с изменением конц-ии $H^+$. Измерена электропроводность р-ров с постоянной конц-ией KCl и CuCl и переменной конц-ией HCl. Введение 0,056 н. CuCl в р-р KCl и HCl не влияет на электропроводность р-ра. Уд. электропроводность р-ров ($\chi$) прямолинейно возрастает с ростом конц-ии к-ты и для р-ров 0,6 н. относительно KCl и 0,056 н. относительно CuCl может быть выражена ур-нием $\chi = 0{,}22\,[HCl] + 0{,}70$. Относительная ошибка определения конц-ий HCl уменьшается с увеличением конц-ии HCl (0,05—0,3 н.) от 5,4 до 0,9%. Таким образом, метод измерения электропроводности является достаточно чувствительным для определения скорости окисления CuCl в солянокислом р-ре хлоридов. В. Пикаева

33981. **Механизм и кинетика автоокисления полухлористой меди в солянокислом растворе. Абель** (Mechanismus und Kinetik der Autoxydation von Kupferchlorür in salzusaurer Lösung. Abel E.), Monatsh. Chem., 1956, **87**, № 2, 354—358 (нем.)

Автор считает, что автоокисление CuCl в солянокислом р-ре протекает по следующему механизму: $O_2 + Cl^- \rightleftarrows \bar{O} - O - Cl$; $\bar{O} - O - Cl + Cu^+ \rightarrow Cu^{2+} + Cl^- + O_2^-$; $O_2^- + Cu^+ \rightarrow Cu^{2+} + 2O^-$. Этот механизм подтверждается эксперим. данными (РЖХим, 1956, 25157). Автор критикует механизм, предложенный в упомянутой работе. А. Ревзин

33982. **Кинетика окисления свинцового блеска в растворе ацетата аммония под давлением кислорода. Серафим, Сеймис** (Kinetics of the oxidation of Galena in ammonium acetate solutions under oxygen pressure. Seraphim D. P., Samis C. S.), J. Metals, 1956, 8, № 8, Sec. 1, 1096—1099 (англ.)

Р-ция окисления кристаллич. PbS в водн. р-ре $CH_3COONH_4$ проводилась в автоклаве из нержавеющей стали при 91—159° и давл. $O_2$ 3,4 *атм*. Р-ция описывается брутто-ур-нием: $PbS + {}^1/_2O_2 + 2CH_3COONH_4 \rightarrow (CH_3COO)_2Pb + S^0 + 2NH_3 + H_2O$. Кинетич. кривые скорости накопления $Pb^{2+}$, определяемого полярографически, после довольно продолжительного периода индукции имеют вид параболы. Из аррениусовой зависимости константы скорости найдена энергия активации р-ции 15,5 *ккал/моль*. Авторы считают, что стадией, определяющей скорость р-ции, является диффузия свинца (или в виде атомов Pb, или ионов $Pb^{2+}$, или молекул PbS) с поверхности кристалла PbS в р-р через пленку серы, образующейся в р-ции и отлагающей на поверхности кристаллы PbS. Рассчитанные в этом предположении кинетич. кривые скорости р-ции соответствуют эксперим. кривым. З. Майзус

33983. **Механизм и кинетика выделения водорода из щелочного раствора формальдегида и перекиси водорода. Абель** (Mechanismus und Kinetik der Wasserstoffentwicklung aus alkalischer Lösung von Formaldehyd und Wasserstoffperoxyd. Abel E.), Z. phys. Chem. (BRD), 1956, **7**, № 1-2, 101—107 (нем.)

Показано, что предложенный автором ранее (РЖХим, 1956, 35351) механизм р-ции HCHO с $H_2O_2$ с образованием $H_2$ подтверждается эксперим. данными (Jaillet J. B., Quellet C., Canad. J. Chem., 1951, **29**, 1046). А. Р.

33984. **Исследование кинетики реакции персульфата калия со щавелевой кислотой. Часть II. Сривастава, Гхош** (Investigation of the kinetics of the reaction between potassium persulphate and oxalic acid. Part II. Srivastava Satya Prakash, Ghosh S.), Z. phys. Chem. (DDR), 1956, **205**, № 6, 332—340 (англ.)

Установлено, что скорость р-ции $K_2S_2O_8$ с $H_2C_2O_4$ зависит от начальной конц-ии $K_2S_2O_8$ и не зависит от конц-ии щавелевой к-ты. С $K_2C_2O_4$ р-ция идет несколько медленнее, чем с к-той. Ионы $Cl^-$ и $Br^-$ замедляют процесс. Ион $Fe^{3+}$ ускоряет процесс, в связи с чем в случае добавок $FeCl_3$ зависимость скорости р-ции от $[FeCl_3]$ имеет максимум при $[FeCl_3] = 0{,}0033$ н. Добавки HCOONa снижают период индукции. Определяющей стадией процесса, по мнению авторов, является р-ция $SO_4 + SO_4^{2-} \rightarrow 2SO_4^-$, причем $SO_4$ и $SO_4^{2-}$ образуются в результате быстрой обратимой диссоциации $S_2O_8^{2-}$. Часть I см. РЖХим, 1955, 36890. Д. Кнорре

33985. **Изучение кинетики реакций некоторых дисульфидов с сульфитом натрия. Сесил, Мак-Фи** (A kinetic study of the reactions on some disulphides with sodium sulphite. Cecil R., McPhee J. R.), Biochem. J., 1955, **60**, № 3, 496—506 (англ.)

Кинетика р-ций цистина, окисленного глутатиона, диацетилцистинового эфира, диформилцистина и $\beta\,\beta'$-дитиодипропионовой к-ты с $Na_2SO_3$ изучалась при 0° и 25° и разных pH. Р-ция идет по 1-му порядку относительно конц-ий каждого реагента: при pH >9 р-ция обратима; при pH <9 константа скорости уменьшается с ходом

р-ции. Показано, что дисульфидные связи изученных в-в реагируют с ионами $SO_3^{2-}$, а не с $HSO_3^-$. Энергии активации разных ионизированных форм изученных в-в лежат в интервале 10,4—13,5 *ккал/моль*, предэкспонент изменяется от $4 \cdot 10^6$ до $9 \cdot 10^{10}$ *л/моль сек.* Чем больше отрицательный заряд вблизи дисульфидной связи, тем медленнее идет р-ция. Из данных по равновесию рассчитаны p$K$ при 25° для диссоциации образующихся тиолов: N-ацетилцистеиновый эфир 8,53 ± ±0,07 β-меркаптопропиновая к-та 10,35±0,02: N-формилцистеин 9,50 ± 0,06. Теплота ионизации тиольных групп этих в-в составляет ~ 6000 *кал/моль*. А. Ревзин

**33986. Скорость реакции $Cd(CN)_4]^{2-} \cdot aq \rightleftarrows [Cd(CN)_3]^- \cdot aq + CN^- \cdot aq$.** **Геришер** (Die Geschwindigkeit der Reaktion: $[Cd(CN)_4]^{2-} \cdot aq \rightleftarrows [Cd(CN)_3]^- \cdot aq + CN^- \cdot aq$. Gerischer Hernz), Z. phys. Chem. (Frankfurt), 1954, 2, № 1-2, 79—88 (нем.)

Осциллографическим методом при постоянном токе сняты кривые изменения катодного потенциала во времени, наблюдаемые при разрядке комплексного иона $[Cd(CN_4)]^{2-}$. По полученным данным вычислены «времена разрядки» τ и зависимость τ от силы тока $I$. Р-ция $[Cd(CN)_4]^{2-} \cdot aq \rightleftarrows [Cd(CN)_3]^- \cdot aq + CN^- \cdot aq$ при достаточном избытке циан-ионов в р-ре является единственно возможной стадией, предшествующей катодному выделению Cd. Это позволяет по зависимости $I\sqrt{\tau}$ от τ рассчитать константы скорости распада $k_p$ и образования $k_0$ иона $[Cd(CN)_4]^{2-}$, если известна константа равновесия исследуемой р-ции. По данным автора, $k_p = 3{,}9 \cdot 10^4$ сек$^{-1}$. и $k_0 = 1{,}5 \cdot 10^8$ *л/моль сек.* В.Березкин

**33987. К вопросу о кислотном гетерогенном катализе (кинетика гетерогенных реакций олефиновых углеводородов в присутствии жидкопленочных кислотных катализаторов). Чирков Н. М., Винник М. И., Энтелис С. Г., Цветкова В. И.** В сб.: Вопр. хим. кинетики, катализа и реакционной способности. М., Изд-во АН СССР, 1955, 496—534

**33988. К вопросу о механизме хлорирования арилсульфокислот хлорсульфоновой кислотой. Хлорирование *п*-фенилуретилансульфокислоты. Пальм В. А.,** Докл. АН СССР, 1956, **108**, № 3, 487—490

Спектрофотометрическим методом измерена скорость прямой и обратной р-ции $CH_3O - CO - NH_2 - C_6H_4 - SO_2 - OH$ (I) + $HSO_3Cl \rightleftarrows CH_3O - CO - NH_2 - C_6H_4 - SO_2 - Cl + H_2SO_4$ (1) и определена константа равновесия $k = k_1/k_2 = 3{,}5$ ($k_1$ и $k_2$ — константы скорости прямой и обратной р-ции (1), $k$ не зависит от т-ры. Конц-ия $HSO_3Cl$ изменялась от 0 до 97,5 мол. %. Установлена зависимость от функции кислотности $H_0$ среды: $\lg k_1 = \mathrm{const} - \alpha H_0$ (при 20° $\alpha = 2{,}15$). Сделан вывод, что р-ция (1) имеет кислотно-каталитич. характер, причем каталитич. акт состоит в присоединении к I двух протонов. Значение $k_1$ в 97,5%-ной $HSO_3Cl$ на 3—4 порядка больше значения $k_1$ в 100%-ной $H_2SO_4$. В. Пальм

**33989. Отрыв атомов водорода от жидких углеводородов трет-бутоксирадикалами. Вильямс, Оберрайт, Брукс** (The abstraction of hydrogen atoms from liquid hydrocarbons by *t*-butoxy radicals. Williams A. L., Oberright E. A., Brooks J. W.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 6, 1190—1193 (англ.)

При распаде перекиси *трет*-бутила (конц-ия ~ 5 вес. %) в $C_6H_6$, $C_6H_5C_2H_5$, $C_6H_5C(CH_3)_3$, мезитилене, 1-, и 2-метилнафталинах, тетралине, циклогексане, *н*-гексадекане, декалине, кумоле, 2,3-диметилпентане при 135° определены отношения выходов ($r_1/r_2$) $(CH_3)_3COH$ и $(CH_3)_2CO$, образующихся в результате конкурентных р-ций: $(CH_3)_3CO + RH \rightarrow (CH_3)_3COH + R\cdot$ (1) и $(CH_3)_3CO\cdot \rightarrow (CH_3)_2CO + CH_3\cdot$ (2). Отношение $r_1/r_2 = [RH]/k \cdot [k_1Z_1 + k_2Z_2 + k_3Z_3...]$, где $Z_1$, $Z_2$... — конц-ии каждого типа атомов водорода в молекуле данного углеводорода. Из полученных данных вычислены отношения $k_1/k_2$, $k_2/k$ и т. д., где $k$ — константа скорости р-ции (2). Принимая $k_1/k$ в $(CH_3)_3CC_6H_5$ за единицу, авторы составили ряд реакционных способностей различного типа атомов водорода относительно радикала $(CH_3)_3 - C - O\cdot$: первичный атом Н в алканах 1, вторичный 7, третичный 28; атом Н, активированный бензольным кольцом: первичный атом 12, вторичный 32, третичный 51. Этот ряд симбатен ряду, полученному при отрыве водорода в газовой фазе радикалов $CH_3\cdot$. Р. Милютинская

**33990. Влияние кислорода на распад α, α'-динитрила азоизомасляной кислоты и перекиси бензоила в ароматических растворителях. Расселл** (The effect of oxygen on the decomposition of α, α'-azodiisobutyronitrile and benzoyl peroxide in aromatic solvents. Russell Glen A.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 5, 1044—1046 (англ.)

Константы скорости р-ции мономолекулярного термич. распада α, α'-динитрила азоизомасляной к-ты (I) (конц-ия 0,00047—0,0094 *моль/л*, т-ра 80°) в $C_6H_5CH_3$, $C_6H_5C_2H_5$ и $C_6H_5CH(CH_3)_2$ и перекиси бензоила (II) (конц-ия 0,01 *моль/л*, т-ра 100°) в $C_6H_5CH(CH_3)_2$ в атмосфере $O_2$ вычислены из скорости расхода $O_2$, идущего на окисление р-рителя, согласно схеме: I (или II) → радикалы, $R\cdot + O_2 \rightarrow RO_2\cdot$; $RO_2 + RH \rightarrow RO_2H + R\cdot$; $2RO_2 \rightarrow$ нерадикальные продукты. В указанных условиях для I $k = 0{,}59$—$0{,}72$ час$^{-1}$, для II $k = 0{,}90$ час$^{-1}$. Из полученных и литературных данных следует, что при окислении $C_6H_5CH(CH_3)_2$ I в 1,5 раза эффективнее α, α'-азоцианоциклогексана (III), а III в 3,3 раза эффективнее, чем II. При окислении же олефинов самым эффективным инициатором является II. Р. Милютинская

**33991. К кинетике автоокисления, катализируемого ионом меди. Абель** (Zur Kinetik Kupferion-katalysierter Autoxydation. Abel E.), Monatsh. Chem., 1956, 87, № 2, 328—331 (нем.)

Обсуждаются эксперим. данные и механизм автоокисления (аскорбиновой к-ты в солянокислом р-ре), катализируемого ионами $Cu^{2+}$ (РЖХим, 1956, 53941, 74400). Автор считает, что протекающее с измеримой скоростью автоокисление $Cu^+$ указывает на протекание двух независимых брутто-реакций. А. Ревзин

**33992. Скорости окисления ароматических углеводородов с боковой цепью. Полярные эффекты в реакциях свободных радикалов. Рассел** (The rates of oxidation of aralkyl hydrocarbons. Polar effects in free radical reactions. Russsell Glen A.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 5, 1047—1054 (англ.)

Измерены скорости жидкофазного окисления ($v$) 34 ароматич. углеводородов с боковой цепью в присутствии 0,02 *М трет*-пербензоата при 90° и 760 *мм* рт. ст. $O_2$. С целью раздельного определения скоростей стадии продолжения цепи (р-ция радикала $RO_2$ с углеводородом) и стадии обрыва цепи (взаимодействие двух $RO_2$) измерены $v$ для смесей углеводородов. Аналогично наблюдавшемуся ранее (РЖХим, 1957, 7533) уменьшению $v$ при небольших добавках тетралина к кумолу в случае смесей кумола с дибензиловым эфиром (I), инденом, дифенилэтаном, этилбензолом (II), флуореном и аллилбензолом (III) кривые зависимости $v$ от конц-ии кумола в смеси имеют минимум в области больших конц-ий кумола. Так же, как в предыдущей работе (см. ссылку выше), автор объясняет это тем, что вторичные $RO_2$, образующиеся из указанных углеводородов, легче обрывают цепи, чем третичные $RO_2$ кумола. При окислении смесей кумола с замещ. кумолами, а также смесей толуола и индена с **I, II, III,** тетралином, дифенилметаном и метилфенилацетатом наблюдается прямолинейная зависимость между $v$ и

конц-ией основного углеводорода в смеси, что, по мнению автора, свидетельствует об одинаковой реакционной способности радикалов $RO_2$ обеих компонент смеси. Приведены относительные реакционные способности изученных углеводородов в р-ции продолжения цепи, рассчитанные из эксперим. данных. Константа скорости продолжения цепи ($k_p$) растет с увеличением стабильности образующегося углеводородного радикала; существенную роль играет также полярный эффект — группы, отдающие электрон, увеличивают, а группы, отрывающие электрон, уменьшают $k_p$. Влияние полярного эффекта демонстрируется прямолинейной зависимостью (с наклоном $\varrho = -0,4$) отношения $k_p$ для р-ций $RO_2$ с замещ. кумолами и с кумолом от константы Гаммета (РЖХим, 1955, 3455). В случае толуола $\varrho = -0,6$. З. Майзус

**33993. Окисление ненасыщенных соединений. I. Окисление стирола. II. Реакции перекиси стирола. Мейо, Миллер** (Oxidation of unsaturated compounds. I. The oxidation of styrene. II. Reactions of styrene peroxide. Mayo F. R., Miller A. A.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 5, 1017—1023; 1023—1034 (англ.)

*I.* Изучалось окисление стирола при 35—85° и давл. $O_2$ 0,1—4 *атм* в присутствии α,α′-динитрила азоизомасляной к-ты (I). Скорость поглощения $O_2$ ($v$) в отсутствие инициатора пропорциональна $[C_8H_8]^{1,38}[O_2]^{0,37}$, энергия активации $E = 23,0$ *ккал/моль*. Добавление I увеличивает $v$; в этом случае $v$ пропорциональна $[I]^{1/2} \cdot [C_8H]$ и не зависит от конц-ии $O_2$; $E$ равна 25,4 *ккал/моль*. Продуктами окисления являются полимерная перекись стирола (II); бензальдегид и $CH_2O$, образующиеся независимо друг от друга с самого начала р-ции. С уменьшением давления $O_2$ скорость образования II падает, а скорость образования альдегидов растет. При одинаковых конц-иях I и II при 50° $v$ увеличивается соответственно в 55 и 1,7 раз. Средний состав II выражается ф-лой $C_8H_8O_2$, средний мол. в. 3000—4000. Авторы считают, что альдегиды образуются при мономолекулярном распаде полистирольного перекисного радикала, тогда как II образуется по общепринятой схеме взаимодействия этого радикала со стиролом.

*II.* Главными продуктами термич. распада II при 80—100° являются бензальдегид, $CH_2O$ и, в меньших кол-вах, α-оксиацетофенон (III). Скорость распада II ($w$) в бензоле равна $w$ в отсутствие р-рителя, но больше, чем в α-метилстироле (IV), и меньше, чем в бензальдегиде. В последнем случае, по мнению авторов, имеет место взаимодействие II с р-рителем. По ходу р-ции $w$ падает, что связано с торможением продуктами р-ции, так как при откачке последних уменьшения $w$ не наблюдается. Продуктами фотораспада (ФР) II являются бензальдегид и $CH_2O$; в присутствии р-рителя образуется также III. Скорость ФР падает в ряду р-рителей: $CHCl_3 > C_6H_6 >$ IV. Квантовый выход ФР II в $C_6H_6$ при 27° равен $\sim 5$. Гидрохинон ингибирует ФР II. Изучен также распад II в присутствии щелочей, приводящий к образованию больших кол-в III, фенилгликоля и фенилглиоксаля, и в присутствии к-т с преимущественным выходом бензальдегида и $CH_2O$. Во всех случаях распада II образуются также вторичные продукты р-ции, некоторые из них неидентифицированы. Авторы предлагают 2 возможных механизма распада II: свободно-радикальный цепной механизм, инициированный разрывом перекисной связи с образованием двух алкооксирадикалов и приводящий к бензальдегиду и $CH_2O$, и серию р-ций диспропорционирования, в которых атом H от углерода переходит ко второму атому O перекисной группы с образованием III. З. Майзус

**33994. Ингибированное окисление $\Delta^3$-карена. Новикова Е. Н.,** (Інгібіраванае акісленне $\Delta^3$-карэна. Новікава Е. Н.), Весці АН БССР. Сер. фіз.-техн. н., Изв. АН БССР. Сер. физ.-техн. н., 1956, № 2, 97—101 (белорусс.; рез. русс.)

Кинетика окисления $\Delta^3$-карена в присутствии различных ингибиторов изучалась по поглощению $O_2$ при 80°. Ингибирующее действие (ИД) падает в ряду аминов *n*-оксифенил-β-нафтиламин (I) > *n*-оксидифениламин > фенил-α нафтиламин > фенил-β-нафтиламин > > дифениламин > β-нафтиламин и фенолов пирокатехин > пирогаллол > резорцин > хлороглюцин. Автор отмечает, что для практически полного подавления р-ции требуются весьма незначительные кол-ва эффективных ингибиторов, напр., в присутствии 0,35% I окисление не начинается через 22 часа после начала р-ции. З. Майзус

**33995. Кинетика разрыва связи алкил — кислорода при гидролизе эфиров. Часть V. Дифенилметилэфиры в водном ацетоне. Харви, Стимсон** (The kinetics of alkyl-oxygen fission in ester hydrolysis. Part V. Diphenylmethyl esters in aqueous acetone. Harvey G. J., Stimson V. R.), J. Chem. Soc., 1956, Sept. 3629—3631 (англ.)

Изучена кинетика гидролиза при действии HCl в водно-ацетоновом р-ре дифенилметил-2,4,6-триметилбензоата (I), -бензоата (II), -ацетата (III) и -формиата (IV). Гидролиз I и II идет по механизму $A$ 1 с энергией активации $E \sim 30$ *ккал/моль*, а гидролиз IV по механизму $A_{Al}$ 2 с $E = 18,5$ *ккал/моль*. III гидролизуется по обоим механизмам. Часть IV см. РЖХим, 1957, 18585. В. Антоновский

**33996. Гидролиз диизопропилметилфосфонодитиолата. Хадсон, Кей** (The hydrolysis of diisopropyl methylphosphonodithiolate. Hudson R. F., Kэay L.), J. Chem. Soc., 1956, Sept., 3269—3271 (англ.)

Измерены константы скорости ($k$) гидролиза диизопропилметилфосфонодитиолата (I) в кислых (0,1 н. $C_6H_5SO_3H$ при 92,5—111,3°) и в щелочных (0,2 н. NaOH при 0°—25°) р-рах и определены энергии активации ($E$) и логарифмы предэкспонентов ($\lg PZ$). Продукты гидролиза по ходу р-ции анализировались с помощью методики, описанной ранее (Bohme, Schran, Chem. Ber., 1949, 82, 456). Показано, что гидролиз как в кислых, так и в щел. р-рах протекает в соответствии с ур-нием: $CH_3(O)PS - изо\text{-}C_3H_7)_2 + 2H_2O \rightarrow CH_3(O)P(OH)_2 + 2изо\text{-}C_3H_7SH$ (1). В случае гидролиза в кислых р-рах $k_{110°} = 0,46$ *л/моль мин*, $E = 15,1$ *ккал/моль* $\lg PZ = 4,85$; в щелочных $k_{25°} = 2,41$ *л/моль мин*, $E = 11,4$ *ккал/моль*, $\lg PZ = 7,3$. Сравнение полученных результатов для гидролиза I с результатами гидролиза диизопропилметилфосфоната (II) показывает, что реакционная способность I в щел. р-рах в $2,5 \cdot 10^4$ раз больше, чем II, и что $E$ I в кислых р-рах на 10,5 *ккал/моль* меньше, чем II, что обусловлено меньшей прочностью связи P — S по сравнению с связью P — O. В кислых р-рах при высоких т-рах, помимо основной р-ции (1), по-видимому, протекает побочный процесс термич. разложения и частичной изомеризации I. Г. Королёв

**33997. Гидролиз эфиров некоторых замещенных бензойных кислот в сильнокислых водных растворах. Хмель, Лонг** (The hydrolysis of esters of some substituted benzoic acids in strongly acid aqueous solutions. Chmiel Chester T., Long F. A.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 14, 3326—3330 (англ.)

Изучена кинетика гидролиза ряда сложных эфиров в р-рах в водной $H_2SO_4$ и $HClO_4$. Установлено, что в большинстве случаев скорость гидролиза равна $k_1$ [эфир] = $k_2$ [$H^+$] [эфир], т. е. пропорциональна не кислотности $h_0$, а конц-ии ионов $H_3O^+$. Это означает,

что р-ция идет по механизму A-2: $R'COOR + H^+ \rightleftarrows R'COOH^+R$; $R'COOH^+R + H_2O \rightarrow R'COOH_2^+ + ROH$ (медленная лимитирующая стадия); $R'COOH_2^+ \rightarrow R'COOH + H^+$ (быстро). При 90° $k_2$ равны для α-глицерилмонобензоата $1{,}5\cdot10^{-4}$, α-глицерилмоноанизоата $0{,}95\cdot10^{-4}$, α-глицерил-3,4,5-триметоксибензоата $4\cdot10^{-6}$ (при 50°), метилбензоата $1{,}9\cdot10^{-4}$ *л/моль сек*. В случае метилового эфира мезитиленкарбоновой к-ты скорость пропорциональна $h_0$, что указывает на механизм A-1: $R'COOH^+R \rightarrow R'CO^+ + ROH$ (медленно); $R'CO^+ + H_2O \rightarrow R'COOH_2^+$ (быстро). Д. Кнорре

33998. **Гидролиз глицинамида и фенилаланилглицинамида, промотированный ионами металлов. Мериветер, Уэстхеймер** (Metal ion promoted hydrolysis of glucine amide and of phenylalanylglycine amide. Meriwether Lewis, Westheimer F. H.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 19, 5119—5123 (англ.)

Гидролиз глицинамида (I) и фенилаланилглицинамида (II) изучался спектрофотометрически и методом хроматографии на бумаге при разных pH в присутствии ионов $Cu^{2+}$, $Co^{2+}$ и $Ni^{2+}$. Гидролиз солянокислого I в слабощел. р-рах протекает по 1-му порядку, но в отсутствие катализаторов величина константы скорости уменьшается по ходу р-ции. По величине каталитич. действия металлы располагаются в ряд $Cu^{2+} > Co^{2+} > Ni^{2+}$. При гидролизе солянокислого и сернокислого II в отсутствие ионов металлов происходит замыкание кольца с образованием 3-бензил-2,5-дикетопиперазина. В присутствии $Cu^{2+}$ гидролиз ускоряется и при pH 5 происходит также разрыв амидных и пептидных связей. А. Ревзин

33999. **Кинетика и механизм аминолиза этилформиата *н*-бутиламином. Ватанабэ, Де-Фонсо** (The kinetics and mehanism of the aminolysis of ethyl formate with *n*-butylamine. Watanabe Warren H., DeFonso Lester R.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 18, 4542—4549 (англ.)

Кинетика р-ции $н\text{-}C_4H_9NH_2$ (I) + $HCOOC_2H_5$ (II) → $н\text{-}C_4H_9NHCHO + C_2H_5OH$ изучалась в смеси этиленгликоля (4 *M*) с диоксаном и в абс. этаноле при полном отсутствии воды при 30°. Р-ция необратима. Скорость р-ции выражается ур-нием: $-d[I]/dt = k[I]^{3/2}[II]$. Величины $k$ не сохраняют постоянства по ходу р-ции. Начальные величины $k$ ((*моль/л*)$^{-3/2}$ *сек*$^{-1}$) в указанных р-рителях соответственно равны $1{,}23\cdot10^{-3}$ и $6{,}70\cdot10^{-3}$. Нейтр. соли LiCl, $LiNO_3$ и KJ одинаково ускоряют р-цию, причем в большей степени, чем можно было ожидать при соответствующем увеличении ионной силы р-ра. Показано, что происходит основной катализ р-ции с помощью $C_2H_5OLi$. В присутствии солянокислого I р-ция в смеси этиленгликоля и диоксана сильно замедляется. Полученные эксперим. данные подтверждают механизм аминолиза, предложенный ранее (Betts R. L., Hammett L. P., J. Amer. Chem. Soc., 1937, **59**, 1569), в котором первичным промежуточным в-вом является $RNH^-$. Авторы считают, что непостоянство величин $k$ по ходу р-ции можно объяснить *транс*-этерификацией II, напр., с этиленгликолем с образованием гидроксиэтилового эфира. Обсуждается соответствие полученных результатов с данными Хокинса (РЖХимБх, 1956, 13325). А. Ревзин

34000. **Кинетический изотопный эффект при реакциях изотопного обмена. Электрофильный обмен водорода в бензоле и толуоле. Меландер, Ульссон** (Kinetic isotope effect in isotopic exchange. Electrophilic exchange of hydrogen in benzene and toluene. Melander Lars, Olsson Stig), Acta chem. scand., 1956, **10**, № 5, 879—881 (англ.)

В водн. р-рах $H_2SO_4$ изучены р-ции изотопного обмена для дейтеробензола и тритийбензола и аналогичные р-ции для толуола, молекулы которого содержат атомы D или T в орто-, мета- или пара-положении. Конц-ия соединений T измерялась при помощи счетчика Гейгера — Мюллера, а конц-ия соединений D — масс-спектрометрически. Показано, что если изотопный обмен протекает через промежуточное образование σ-комплекса ($C_6H_6D$), константы скорости должны удовлетворять соотношению: $k_T/k_D \approx 0{,}6$. Эксперим. значения $k_T/k_D$ равны: бензол 0,65; *о*-, *м*- и *п*-толуолы 0,53; 0,59; 0,52. Г. Королев

34001. **Изотопный эффект при гидролизе трифенилсилана-d. Бринко, Данн, Гилман, Хаммонд** (Isotope effect in the hydrolysis of triphenylsilane-*d*. Brynko Carl, Dunn G. E., Gilman Henry, Hammond G. S.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 19, 4909—4911 (англ.)

Кинетика гидролиза трифенилсилана и трифенилсилана-*d* изучалась в смеси толуола, пиперидина и воды при 25° по кол-ву выделяющегося газа с последующим анализом на $H_2$ и $D_2$. Отношение скоростей $k_H/k_D = 1{,}41$ при проведении гидролиза отдельно каждого в-ва и 1,47 при совместном гидролизе обоих в-в. Эти результаты совпадают в пределах ошибок опыта с данными, опубликованными ранее (РЖХим, 1956, 6413), и показывают ошибочность прежних результатов авторов (Gilman H. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1951, **73**, 4499). А. Ревзин

34002. **Кинетика гидролиза сложных эфиров эстеразой печени. Кистяковский, Мангельсдорф** (The kinetics of ester hydrolysis by liver esterase. Kistiakowsky G. B., Mangelsdorf Paul C., Jr), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 13, 2964—2969 (англ.)

Кинетика гидролиза этилового (I) и метилового (II) эфиров масляной к-ты в присутствии лошадиной эстеразы печени (III) изучалась кондуктометрич. методом при 25° и различных pH в небуферных р-рах. Установлено, что скорость р-ции зависит от того, какое время III находилась в контакте со щелочью перед началом гидролиза. Зависимость скорости от времени контакта III со щелочью указывает, что в этой системе идут параллельно обратимая и необратимая денатурация (и инактивация) III. Скорость гидролиза растет с ростом pH. При обработке кинетич. данных вводилась поправка на инактивацию III и скорость неэнзиматич. гидролиза. Зависимость скорости от конц-ии субстрата не описывается ф-лой Михаэлиса, поэтому приходится предположить наличие у III двух различных центров, характеризующихся значением максим. скорости $v$ (макс.) и константы Михаэлиса $k_m$ в случае I $v$ (макс.) = 0,163 и 0,457 *μмоль/мин* на 1 *см*³ энзима; $km$ = 0,082 и 0,882 *ммоль/л*; в случае II $v$(макс.) = 0,015 и 1,335; $k_m \leqslant 0{,}01$ и 2,48. Д. Кнорре

34003. **Реакции арилсульфоновых эфиров. IV. Интерпретация энергий активации сольволиза. V. Интерпретация энергий активации сольволиза метилбензолсульфоната в смешанных растворителях, содержащих гидроксильную группу. Хайн, Робертсон** (Reactions of arylsulphonic esters. IV. An interpretation of solvolytic activation energies. V. An interpretation of activation energies of salvolysis of methyl benzenesulphonate in mixed hydroxylic solvents. Hyne J. B., Robertson R. E.), Canad. J. Chem., 1956, **34**, № 7, 863—878; 931—941 (англ.)

*IV.* Авторы считают, что механизмы р-ций сольволиза $S_N1$ и $S_N2$ являются предельными случаями для непрерывного спектра промежуточных механизмов, обозначаемых ими как $S_N12$. В этом механизме под действием р-рителя образуется молекула эфира с разделенными зарядами — первое промежуточное в-во,

образование которого лимитирует скорость р-ции. Второе промежуточное в-во получается при образовании ковалентных связей с р-рителем. Авторы предполагают, что энергия активации $E$ р-ции сольволиза состоит из двух частей — энергии, необходимой для осуществления разделения зарядов и для удаления молекулы р-рителя из решетки р-рителя. Предложено полуэмпирич. ур-ние $E = -48{,}17\ (D - \alpha + 1{,}43\ MV_s) + 25{,}580$ (1), где $D$ — диэлектрич. постоянная, $MV_s$ — мол. объем р-рителя, $\alpha$ — поправочный фактор, зависящий от природы сольватируемого в-ва. Это ур-ние дает для 70% величин $E$ из изученных пятидесяти ошибку менее, чем в 300 *кал/моль*. Величины $\alpha$ показывают, что чем больше степень разделения зарядов, тем больше $E$. Величины $\lg A$ ($A$ — предэкспонент) изменяются в том же направлении, что и $\alpha$. При изменении р-рителя от $H_2O$ до *изо*-$C_3H_7OH$ энтропия переходного состояния растет медленнее, чем энтропия начального состояния.

V. Изучена кинетика сольволиза метилбензолсульфоната в водн. р-рах метилового, этилового, изопропилового и *трет*-бутилового спиртов разной конц-ии при 50 и 75°. Полученные энергии активации $E$ совпадают с вычисленными по ур-нию (1). Наблюдаемый при высоком содержании воды в р-рителе минимум величины $E$, который не следует из ур-ния (1), объясняется преимущественной сольватацией эфира спиртом в этих условиях. Этим же объясняется резкое отклонение от линейности зависимости $\lg A$ от молярной доли спирта в смеси при высоком содержании воды. Часть III см. РЖХим, 1957, 22402. А. Ревзин

**34004. Влияние атомов галоидов на реакционную способность других атомов галоида в той же молекуле. V. Реакционная способность метиленгалогенидов в реакциях $S_{N_2}$. Хайн, Томас, Эренсон** (The effect of halogen atoms on the reactivity of other halogen atoms in the same molecule. V. The SN2 reactivity of methylene halides. Hine Jack, Thomas Cyrus H., Ehrenson Stanton J.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 14, 3886—3889 (англ.)

Изучалась кинетика р-ций замещения $FCH_2Br$, $ClCH_2Br$, $CH_2Br_2$, $C_2H_5Br$, $CH_2Cl_2$ и $JCH_2Cl$ с NaJ в ацетоне, а также этих соединений и $CH_2J_2$, $CH_3J$ и $CH_3Br$ с $NaOCH_3$ в метаноле. Изменение конц-ии NaJ в течение р-ции определялось титрованием йодатом K, изменение конц-ии $NaOCH_3$ — ацидиметрич. титрованием. Константы скорости рассчитывались по ф-ле бимолекулярной р-ции. Найдено, что введение второго атома галоида уменьшает скорость замещения, причем по скоростям галогениды располагаются в зависимости от природы заместителя в ряд: $H > F > Cl > J$, Br. Определены теплоты и энтропии активации изучавшихся р-ций. В большинстве случаев заместители влияют на теплоту активации, реже — на энтропию. Часть IV см. РЖХим, 1956, 22007. А. Шилов

**34005. Реакции между двуокисью углерода и аминоспиртами. III. Диэтаноламин. Йёргенсен** (Reactions between carbon dioxide and amino alcohols. III. Diethanolamine. Jørgensen Erik), Acta chem. scand., 1956, **10**, № 5, 747—755 (англ.)

Исследовано образование моноалкилкарбоната и карбамата при поглощении $CO_2$ щел. р-рами (0,1—0,3 н. OH) диэтаноламина, а также триэтаноламина и диэтиламина. Часть II см. РЖХим, 1956, 22003. В. Антоновский

**34006. Окислительно-восстановительные реакции солей металлов в неводных растворителях. Сатклифф, Уокли** (Oxidation-reduction reactions of metal salts in non-aqueous solvents. Sutcliffe L. H., Walkley J.), Nature, 1956, **178**, № 4540, 999 (англ.)

Взаимодействие $\alpha,\alpha'$-дифенил-$\beta$-пикрилгидразила с металлами переменной валентности протекает по 1-му порядку относительно конц-ии каждого реагента; при 25° в безводн. уксусной к-те константы скорости (моль$^{-1}$ сек$^{-1}$) этих р-ций равны в случае ацетатов Pb(4+) 35, Co(3+) 22, Ce(4+) 55, Fe (3+) 88. Скорость этих р-ций заметно уменьшается при добавке в систему $CH_3OH$ или $C_6H_6$ и увеличивается при добавке $H_2O$. Окислительно-восстановительные р-ции между различными металлами в безводн. уксусной к-те также протекают по 1-му порядку относительно конц-ий реагентов; константы скоростей (моль$^{-1}$, сек$^{-1}$ первая цифра) и энергии активации (*ккал/моль*) для р-ций Pb (4+) + Co(2+), 0,56, 14, Pb(4+) + Ce(3+) 0,24, 21, Pb(4+) + Mn(2+) 0,43, 14. А. Праведников

**34007. Реакции элементарной серы. I. Некатализированная реакция серы с триарилфосфинами. Бартлет, Мегерян** (Reactions of elemental sulfur. I. The uncatalyzed reaction of sulfur with triarylphosphines. Bartlett Paul D., Meguerian Garbis), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 15, 3710—3715 (англ.)

Кинетика р-ции трифенилфосфина (I) с ромбич. серой изучалась в различных р-рителях путем титрования непрореагировавшего I по ходу р-ции р-ром йода в смеси бензола (75%) с $C_2H_5OH$ (25%). Относительные скорости при 25° равны в $C_6H_5Cl$ 260, бензоле 100, $CCl_4$ 20,3, циклогексане 1,25, причем наблюдается отчетливый параллелизм во влиянии р-рителя на изучаемую р-цию и р-цию Меншуткина. Р-ция — второго порядка, причем в бензоле бимолекулярная константа скорости $k$ (*л/моль сек*) равна $4{,}7 \cdot 10^{-3}$ при 25° и $10{,}9 \cdot 10^{-3}$ при 35°. При проведении р-ции в смеси бензола с $CH_3OH$, фенолом или ацетонитрилом $k$ резко растет с ростом конц-ии второго компонента. Заместители в пара-положении фенильных групп I резко влияют на $k$; константа Хаммета S для этой р-ции равна 2,5. Это указывает, что определяющей стадией процесса является нуклеофильное замещение при одном из атомов S с разрывом кольца $(C_6H_5)_3P + S_8 \rightarrow (C_6H_5)_3P + S_7S^-$, за которым следует быстрая цепь превращений, приводящая к образованию восьми молекул $(C_6H_5)_3PS$. Ромбоэдрич. сера $S_6$ и аморфная сера, получаемая облучением конц. р-ров $S_8$ в $CCl_4$, реагируют с I настолько быстро, что скорость опр делить не удается. Предложено использовать I как реагент для определения полного кол-ва S в р-ре и для раздельного определения $S_8$ в присутствии других форм элементарной серы. Д. Кнорре

**34008. Кинетика и механизм реакции сочетания диазобензолсульфокислоты с анилином. Бальестер** (Cinetica y mecanismo de la reaccion de copulacion del acido diazobencenosulfonico con anilinas. Ballester Manuel), An. Real soc. española fis y quim., 1954, **B50**, № 11, 822—826 (исп.; рез. англ.)

Дискуссия по поводу ранее предложенного (РЖХим. 1954, 23231) механизма р-ции сочетания диазобензолсульфокислоты с анилином, метиланилином и диметиланилином. Автор указывает, что константа $k$ (эксперим.), использовавшаяся для вычисления энтропий активации и принимавшаяся за константу скорости ($k$) бимолекулярной р-ции, между свободным анилином и ионом диазония в действительности равна $k$(эксперим.) $= k \cdot k_a / k_1$, где $k_a / k_1$ — константа равновесия р-ции $C_6H_5NH + RR' + H_2PO_4 \rightleftarrows C_6H_5NRR' + H_3PO_4$. Значения энтропий активации, вычисленные с учетом этого обстоятельства, имеют отрицательное значение для всех соединений, чем и опровергается предположение о механизме р-ции сочетания с участием активного комплекса и о наличии стерич. затруднений при протекании р-ции сочетания с диметиланилином. В. Щекин

**34009. Соображения по поводу реакции образования аминоазосоединений. Ответ на возражения М. Бальестера. Сенент, Ресьо-Паскуаль** (Consideraciones acerca de la reaccion de copulacion aminoazoica. Contestación a unas objeciones de M. Ballester. Senent S., Recio Pascual J. M.), An. Real soc. española fis. y quim., 1954, **B50**, № 11, 827—836 (исп.; рез. англ.)

Возражая на замечания Бальестера (см. пред. реф.), авторы обосновывают правильность рассчитанных ими величин энтропии активации, имеющей отрицательное значение для р-ции анилина с диазобензолсульфокислотой и положительное в р-ции с диметиланилином, чем подтверждается предположенный ими механизм р-ции. На основании структурных и энергетич. соображений дана предполагаемая структура активного комплекса. В. Щекин

**34010. Исправление к статье. Цоллингер «Кинетический водородный изотопный эффект и общий основный катализ при реакции азосочетания. К изучению реакции сочетания. Сообщение 9».** (Errata. Zollinger Hch), Helv. chim. acta, 1955, **38**, № 7, 2043 (англ.)

К РЖХим, 1956, 71200.

**34011. Взаимодействие амидов с формальдегидом. VII. Кинетика образования *трис*-оксиметилмеламина Кветонь, Ганоусек IX Кинетика конденсации монооксиметилмочевины. Кветонь** (Reakce amidů s formaldehydem. VII. Kinetika vzniku trishydroxymethylmelaminu. Květoň Rudolf, Hanousek František. IX. Kinetika kondensace monohydroxymethylmočoviny. Květoň Rudolf), Chem. listy, 1955, **49**, № 1, 63—66; 1956, **50**, № 1, 94—105 (чеш.); Сб. чехосл. хим. работ, 1956, **21**, № 3, 593—606 (нем.; рез. русс.)

*VII.* Исследована скорость гидроксиметилирования *трис*-оксиметиламеламина и подтверждено, что гидроксиметилирование меламина протекает на всех трех стадиях с одинаковой скоростью.

Резюме авторов

*IX.* При конденсации монооксиметилмочевины (I) наряду с метилен-*бис*-мочевиной (II) и монооксиметилметилен-*бис*-мочевиной, по мнению автора, образуется также *бис*-карбамидометилэфир (III). Ход конденсации I исследован при условиях, когда не происходит образования нерастворимых в воде продуктов, путем измерения убыли оксиметильных групп, определяемых йодометрич. методом. Конденсация I— равновесная р-ция; равновесия возможно достичь конденсацией I с мочевиной (IV), конденсацией IV с $CH_2O$ (V) или гидролизом II. Перед достижением состояния равновесия при конденсации I наблюдали минимум оксиметильных групп. Конденсация I с IV и IV с V — р-ции 2-го порядка с энергией активации 15 *ккал/моль* во всей кислой области. В щел. среде I не конденсируется (даже при pH 8,5 и 50°). Константа скорости конденсации возрастает с т-рой и снижается с возрастанием pH. Таким же образом изменяется константа скорости образования II, но ее абс. величина приблизительно вдвое больше. При гидролизе II в кислой среде сначала образуются I и IV, а потом I гидролизуется далее до IV и V. Обе р-ции 1-го порядка с энергией активации 19 *ккал/моль*. Влияние ионов OH незначительно, при pH 10,3 не происходит заметного гидролиза II. Константа скорости гидролиза II возрастает линейно с конц-ией нейтр. соли, напр. KCl, и с понижающимся pH и зависит также от конц-ии ацетатного буферного р-ра. Часть VI см. РЖХим, 1957, 26216; часть VIII в печати.

Plešek

**34012. Температурное поле факела капли. Селиванов Е. Д.** (Температурне поле факела краплі. Селіванов Є. Д.), Наук. зап. Херсоньск. держ. пед. ин-та, 1955, вип. 5, 213—222 (укр.)

**34013. Роль диаметра при взрывах конденсированных веществ. Соотношение между скоростью и радиусом кривизны фронта детонационной волны. Вуд, Кирквуд** (Diameter effect in condensed explosives. The relation between velocity and radius of curvature of the detonation wave. Wood William W., Kirkwood John G.), J. Chem. Phys., 1954, **22**, № 11, 1920—1924 (англ.)

Предельный наклон кривой зависимости скорости детонации от кривизны фронта волны получен для небольших снижений скорости в предположении, что длина зоны р-ции сравнима с диаметром заряда и радиусом кривизны фронта волны. Эти модели представляют собой развитие 2-мерной модели классич. теории фон-Неймана (Зельдовича. *Ред.*) применительно к плоской детонационной волне. Резюме авторов

**34014. Измерение давления в точке Жуге и ширины зоны реакции детонационной волны во взрывчатых веществах. Дафф, Хаустон** (Measurement of the Chapman-Jouguet pressure and reaction zone length in a detonating high explosive. Duff Russell E., Houston Edwin), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 7, 1268—1273 (англ.)

Измерялась начальная скорость ($v$), сообщаемая детонационной волной, выходящей из ВВ, тонким металлич. пластинкам различной толщины. Исходя из представлений гидродинамич. теории детонации Зельдовича — фон-Неймана — Доринга, авторы связывают давление детонации и ширину детонационной волны с $v$ и толщиной пластины. Измерения проводились с алюминиевыми и дюралевыми пластинами толщиной 0,216—7,6 *мм* для детонации ВВ, содержащего 63% гексогена; плотность заряда 1,67 *г/см³*. Давление в точке Жуге равно 0,272 *Мбар*, пиковое давление в детонационной волне — 0,385 *Мбар*, ширина детонационной волны 0,13 *мм*. А. Гладков

**34015. Расчет параметров детонации конденсированных взрывчатых веществ с использованием уравнения состояния Кистяковского — Вильсона. Кауан, Фиккетт** (Calculation of the detonation properties of solid explosives with the Kistiakowsky — Wilson equation of state. Cowan R. D., Fickett W.), J. Chem. Phys., 1956, **24**, № 5, 932—939 (англ.)

В связи с новыми опытными данными по давлению и скорости детонации гексогена (I), тола (II) и их смесей (см. пред. реф.) вновь определены эксперим. константы $\alpha$, $\beta$, $\theta$, $k$, $k_i$ в ур-нии состояния (УС) Кистяковского — Вильсона: $pV_g / RT = 1 + x \exp(\beta x)$, где $x = k / V_g (T + \theta)^{\alpha}$, $k = \varkappa \Sigma_i x_i k_i$ ($V_g$ — молярный объем продуктов детонации, $x_i$ — молярная доля компоненты $i$). Найдено, что при $\theta = 400°$ K значения $\alpha = 0{,}5$, $\beta = 0{,}09$, $k = 11{,}85$ дают наиболее близкие к экспериментальным величины давления и скоростей детонации в функции плотности заряда. Методом наименьших квадратов определены $k_i$, дающие для пяти различных ВВ (I, II и промежуточные между ними) совпадение расчетных скоростей детонации с экспериментом при указанных $\alpha$ и $\beta$. Применение рассмотренного УС довольно надежно, если ограничиваться ВВ, подобными тем, по которым определялись константы ур-ния, а давление и плотность не слишком отличаются от соответствующих величин в точке Жуге.

А. Гладков

**34016. К оценке давления в опытах по определению чувствительности взрывчатых веществ к удару и проблема инициирования. Мургай** (On the pressure estimation in impact sensitivity experiments on explosives and the problem of initiation. Murgai

M. P.), J. Chem. Phys., 1956, 25, № 4, 762—767; erratum, 1957, 26, № 4, 959 (англ.)

На основании теории удара Герца вычислялись давления в слое ВВ в условиях опытов по определению чувствительности ВВ к удару. Вычисления проводились двумя методами. При расчете по первому методу принималось, что боек, слой ВВ и основание установки образуют единую систему бесконечной массы. Удар идеализировался ударом шара по упругому полупространству. Упругие константы брались для удара стали по стали и стали по телу, имеющему константы, равные 0,1 соответствующих величин для стали. Сравнение с эксперим. данными (РЖХим, 1954, 21401) показало, что вычисленные давления в несколько раз больше экспериментальных. При втором методе расчета рассматривается торцевой удар бойка (которому груз сообщает скорость) по ВВ и наковальне бесконечной массы. Эксперим. давления при не слишком малом весе груза близки к рассчитанным. Для малых диаметров бойка распределение давления по торцу цилиндра считалось равномерным, при больших диаметрах оно зависит от радиуса. Устанавливается соотношение между массой груза и высотой падения для вероятности взрыва 50%. Полученные результаты позволяют вычислить т-ру сжимаемого при ударе пузырька воздушного включения в ВВ и нагрев от него окружающего слоя ВВ. Приведены соотношения, связывающие чувствительность к удару с давлением и т-рой. А. Гладков

**34017. Реакционная способность твердых веществ. Линднер** (Fasta ämnens reaktivitet. Rappart från Third International Meeting on reactivity of solids. Lindner R.), IVA, 1956, 27, № 6, 276—280 (швед.)

Краткое изложение докладов, прочитанных на 3-м Международном совещании по реакционной способности твердых тел 2—7 апреля 1956 г. в Мадриде. А. Ш.

**34018. О взаимодействии окиси кальция с окисью алюминия в твердой фазе. Новаковский М. С., Гинзбург Д. М., Понировская Л. И.,** Уч. зап. Харьковск. ун-та, 1956, 71, 103—106

Рассчитаны свободные энергии образования $CaO \cdot Al_2O_3$, $2CaO \cdot Al_2O_3$ и $3CaO \cdot Al_2O_3$ из CaO и $Al_2O_3$ в твердой фазе при 298, 1273, 1573 и 1973 °K. Полученные данные сопоставлены с результатами экспериментальной работы авторов (Новаковский М. С., Понировская Л. И., Уч. зап. Харьковск. ун-та, 1950, 30, 255) и работ, описанных в литературе. Показано, что при любых т-рах конечным продуктом взаимодействия CaO с $Al_2O_3$ является $3CaO \cdot Al_2O_3$. О. Крылов

**34019. Исследование восстановления окислов железа графитом. Архаров В. И., Богословский В. Н. Журавлева М. Г., Чуфарова Г. И.,** Ж. физ. химии, 1955, 29, № 2, 272—279

Показано, что в вакууме при 1000—1150° восстановление искусственно полученных FeO, $Fe_3O_4$ и $Fe_2O_3$ графитом идет за счет газообразной CO, образующейся в результате взаимодействия $CO_2$ с углем. Энергия активации при восстановлении FeO $\sim$ 55 000—60 000 *кал/моль*. Изучены изменения параметров решетки окислов в зависимости от степени восстановления. Ступенчатый характер восстановления высших окислов Fe до FeO обусловлен диффузией атомов Fe, скорость которой при высоких т-рах делается сравнимой со скоростью восстановления. Лимитирующей стадией р-ции восстановления является процесс образования кристаллов Fe, вызывающий значительные изменения уд. объема и искажения кристаллич. решетки на границе FeO/Fe. А. Ш.

**34020. Некоторые свойства спеченного CrB. Такаги, Тамура, Йосида** (焼結硼化クロムの二三の性質. 高木理逸, 田村皖司, 吉田進), 日本金屬學會誌, Нихон киндзоку гаккайси, J. Japan. Inst. Metals., 1956, 20, № 7, 375—377 (япон.; рез. англ.)

Показано, что образцы CrB (I), расплавленные в Cu-тигле в дуге в атмосфере Ar, обладают более высокой степенью чистоты, чем образцы, полученные спеканием смеси мелкодисперсных порошков окислов и угольной сажи. После размельчения и прессования I подвергали спеканию. Оптимальная т-ра спекания I 1600—1700°, устойчивость I по отношению к окислению при 1100° и к коррозии при воздействии HCl и $H_2SO_4$ — невелика, несколько выше устойчивость I по отношению к воздействию $HNO_3$. Способность металлов смачивать CrB убывает в ряду Ni > Fe > Co > > Cu > Ag. Ag почти не смачивает CrB. Изучены металлографич. структура и твердость зон р-ции CrB с различными металлами. Л. Левин

**34021. Каталитическая пара-орто-конверсия водорода на окиси цинка. Гаррисон, Мак-Дауэлл** (The catalysis of the para-hydrogen conversion by zinc oxide. Harrison L. G., McDowell C. A.), Proc. Roy. Soc., 1955, A228, № 1172, 66—82 (англ.)

Изучена кинетика гетерог. орто-пара-превращения $H_2$ на ZnO при 77—445° K. При 77—203° K р-ция имеет «отрицательную энергию активации» 1080 *кал/моль*, по мнению авторов, связанную с взаимодействием между молекулами $H_2$ и магнитными диполями, существующими в ZnO при низких т-рах. При этих т-рах смесь ZnO с твердым α,α-дифенил-β-пикрилгидразилом (I) сильнее катализирует орто-пара-превращение $H_2$, чем отдельные компоненты смеси. Эта смесь является также активным катализатором р-ции обмена H ⇄ D при 77° K. По мнению авторов, способность смеси ZnO с I хемосорбировать водород при очень низких т-рах можно объяснить, рассматривая электронные переходы между поверхностями ZnO и I. Выше 273° K скорость орто-пара-превращения $H_2$ на ZnO быстро возрастает с т-рой; энергия активации при 273—361° K 13,1 *кал/моль*, при 380—455° K 10,4 *ккал/моль*. Абс. скорость р-ции при данной т-ре сильно зависит от предварительной обработки катализаторов. Авторы считают, что полученные результаты находятся в хорошем согласии с полупроводниковыми свойствами ZnO. А. Ш.

**34022. Рекомбинация атомов водорода на поверхностях металлов. IV. Рекомбинация на поверхности меди. V. Теоретическая трактовка с помощью потенциальных поверхностей. Сато** (金屬表面上における水素原子再結合反應. 第4報. 銅表面上における再結合. 第5報. ポテンシアルエネルギー曲面による理論的解析. 佐藤伸), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Ses., 1956, 77, № 6, 940—947; № 8, 1202—1208 (япон.)

*IV.* Измерена абсолютная величина коэффициента рекомбинации (α) атомов H на Cu-фольге при т-рах от комнатной до 200°. Показано, что на Cu $\alpha = 0{,}2$—1,0 (если считать α на Pt за 1). Скорость рекомбинации атомов H на Cu пропорциональна их конц-ии в газе; энергия активации рекомбинации H на Cu < < 3000 *кал/моль*.

*V.* Полуэмпирически построены потенциальные поверхности 3- и 4-х атомных систем, состоящих из атомов H и Cu. Обсуждается механизм гетерогенной рекомбинации атомов. Предположено, что при комнатной т-ре латеральная подвижность атомов H на поверхности равна нулю. По мнению авторов, при низких т-рах рекомбинация атомов H на Cu следует механизму Райдила, а при более высоких — Лэнгмюр — Хиншельвудовскому механизму. Часть III см. РЖХим, 1957, 18617. Л. Левин

**34023. Неожиданный случай каталитического дегидрирования. Мосс, Кембалл** (An unexpected

catalytic dehydrogenation. Moss R. L., Kemball C.), Nature, 1956, 178, № 4541, 1069 (англ.)

При 134° в присутствии напыленной Pt-пленки в смеси $C_6H_{11}NH_2$ при давл. 1,8 *мм* рт. ст. и $H_2$ при давл. 23 *мм*. рт. ст. вместо ожидаемого гидрирования по р-ции: $C_6H_{11}NH_2 + H_2 \rightarrow C_6H_{12} + NH_3$ (1), наблюдалось образование значительных кол-в бензола, хотя при указанных условиях равновесие $C_6H_{12} \rightleftarrows C_6H_6 + 3H_2$ сдвинуто в сторону $C_6H_{12}$. По мнению авторов, в этом случае, благодаря селективному действию Pt-катализатора, преимущественно протекает р-ция. $C_6H_{11}NH_2 \rightarrow C_6H_6 + NH_3 + 2H_2$, а не р-ция (1). О. Крылов

**34024. Гидратация ацетилена. Котляревский И. Л.**, Тр. Вост.-Сиб. фил. АН СССР, 1956, вып. 4, 58—66

Краткий обзор исследований и патентов по каталитич. гидратации ацетилена и его производных в жидкой и паровой фазах за 1936—1952 гг. Библ. 96 назв. С. Киперман

**34025. Автокаталитические реакции с участием $AlCl_3$. Асаока** (鹽化アルミニウム自己觸媒反應. 淺岡忠知), 化學, Кагаку, Chemistry (Japan), 1956, 11, № 6, 18—24 (япон.)

Рассматривается автокаталитич. действие $AlCl_3$, образующегося в качестве промежуточного продукта р-ции при ряде хим. превращений на металлич. порошкообразном Al-катализаторе. См. также РЖХим, 1956, 12438, 46432. Л. Левин

**34026. Действие катализаторов на термическое разложение хлорита натрия. Бертольо-Рьоло** (Azione dei catalizzatori sulla decomposizione termica del clorito sodico. Bertoglio Riolo Carla), Gazz. chim. ital., 1954, 84, № 9, 884—889 (итал.)

Изучено действие катализаторов $Cr_2O_3$, $Ag_2O$, $WO_3$, $U_3O_8$, $MoO_3$, $Sb_2O_3$, $Bi_2O_3$, PbO, Pd, NiO, $As_2O_3$, $Tl_2CO_3$ и Pt-черни на одновременно протекающие при нагревании $NaClO_2$ (I) р-ции дисмутации и разложения. В отсутствие катализатора дисмутация I при 183° проходит на 83%, при 200° на ~ 100%. В присутствии ≥ 1% $Al_2O_3$ т-ра начала дисмутации понижается на ~ 60°. При 142—143° ~ 83% I дисмутирует по схеме $3NaClO_2 \rightarrow 2NaClO_3 + NaCl$ и только ~17% I разлагается по схеме $NaClO_2 \rightarrow NaCl + O_2$. В присутствии $Tl_2CO_3$ при 160° дисмутация I проходит на ~96%, на Pt-черни при 158° — на ~90%. Остальные катализаторы не вызывают заметного понижения т-ры начала дисмутации I. А. Ш.

**34027. Изучение дегидратации ацетамида фосфатами. Сасио** (リン酸鹽觸媒による酢酸アマイドの脱水について. 指尾清), 大阪工業技術試驗所季報, Осака когё гидзюцу сикэное кихо, Bull. Osaka Industr. Res. Inst., 1956, 7, № 1, 11—14 (япон.; рез. англ.)

Изучена кинетика образования ацетонитрила при дегидратации ацетамида $CH_3CONH_2 \rightarrow CH_3CN + H_2O$, в присутствии фосфатов Na, K, Cu, Mg, Ca, Zn, Cd, Al, Cr, Fe, Co и Ni. Найдено, что высокой каталитич. активностью по отношению к исследованной р-ции обладают фосфаты Mg, Ca, Zn, Cd, а также смешанные фосфаты Ca-Co (31,06%, Ca; 7,16% Co; 21,02% P) и Ca-Ni (28,46% Ca; 4,42% Ni; 17,48%P). О. Крылов

**34028. Каталитическое окисление этилена в окись этилена. Покровский В. А.**, Успехи химии, 1956, 25, № 12, 1446—1473

Обзор. Библ. 156 назв. А. Ш.

**34029. Парофазный гидролиз хлорбензола. III. Влияние температуры и состава реакционной смеси. IV. Влияние дисперсности силикагеля, длины колонки и продолжительности действия силикагелевого катализатора. Тиба** (Studies on the vapor-phase hydrolysis of chlorobenzene. III. Effects of temperature and feed-composition. IV. Effects of the particle-size and bed-length and life of silicagel as catalyst. Chiba Yoshimichi), 有機合成化學協會誌, Юки госэй кагаку кёкайси, J. Soc. Organ. Synth. Chem. Japan, 1954, 12, № 4, 139—143; № 9, 371—375 (япон.)

Часть II см. РЖХим, 1957, 7522.

---

**34030 К. Термодинамические исследования методом взрыва и расчеты процессов горения. Гурвич А. М., Шаулов Ю. Х.** М., Изд-во МГУ, 1955, 165 стр. с илл., 6 р. 40 к.

---

**См. также: раздел** *Производство катализаторов и сорбентов и рефераты*: Реакционная способность и строение 33623, 34238, 34242, 34243, 34253, 34254. Кинетика и механизмы реакций 33600, 33634, 34053, 34054, 34240—34242, 34244, 34246—34250, 34256, 34628, 34634—34636. Гетерогенный катализ: органич. 34252, 34315, 34392. Произ-во и св-ва катализаторов 35387, 35451, 35452. Каталитические процессы 35379, 35382, 35383, 35442—35444, 35471—35473, 35495, 36560, 36562, 36563, 36586. Адсорбция 33743, 34080, 34081. Др. вопр. 34262, 35053, 35080

## ФОТОХИМИЯ. РАДИАЦИОННАЯ ХИМИЯ. ТЕОРИЯ ФОТОГРАФИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА

Редактор *Х. С. Багдасарьян*

**34031. Фотохимические исследования в Шумановской области ультрафиолетового излучения. 10. Фотохимическое разложение пропана. Грот, Шарфе** (Photochemische Untersuchungen in Schumann-Ultraviolett Nr. 10. Die photochemische Zersetzung des Propans. Groth W. E., Scharfe G.), Z. phys. Chem. (Frankfurt), 1954, 2, № 3-4. 142—159 (нем.)

Определен средний десятичный коэфф. экстинкции $C_3H_8$ для λ 1470 и 1295 Å резонансного излучения Xe, равный 13,7. Фотолиз $C_3H_8$ при действии этого излучения в циркуляционной установке приводит к образованию $H_2$, $C_3H_6$, $C_2H_6$, $C_2H_4$, $C_2H_2$ и высших углеводородов с квантовыми выходами, равными, соответственно, 0,53; 0,41; 0,05; 0,09; 0,02 и 0,09. Среди продуктов фотолиза не обнаружен $CH_4$. Предложен механизм р-ции, предполагающий первичный акт: $C_3H_8 + h\nu \rightarrow C_3H_7 + H$. Часть 9 см. РЖ-им, 1956, 32051. И. Верещинский

**34032. Применение изотопов азота при изучении фотохимического разложения гидразобензола. Холт, Хьюз** (Photochemical decomposition of hydrazobenzene, studied by the use of nitrogen isoto-

Масс-спектрометрически обнаружено, что изотопный состав азобензола (I), полученного при фотолизе (λ 2300—2700 A) гидразобензола (II), обогащенного

pes. Holt P. F., Hughes B. P.), J. Chem. Soc., 1955, Jan., 98—100 (англ.)

изотопом $N^{15}$, идентичен изотопному составу исходного II. Последний приготовляли из обогащенного изотопом $N^{15}$ I путем приливания через обратный холодильник р-ра $(NH_4)_2S$ к кипящему спирт. р-ру I; после 2-минутного кипячения р-р помещали в холодильник; выделившийся в течение 1 часа осадок II промывали р-ром $SO_2$, а затем очищали путем перекристаллизации. Во избежание окисления на воздухе II немедленно по извлечении смеси продуктов фотолиза из реакционного сосуда переводили в бензидин. Обсужден механизм фотолиза. Г. Королев

**34033. Фототропия новых фоточувствительных комплексов между флуоресцирующим пигментом и SH-соединениями. Фудзимори** (Phototropy of new photosensitive complexes between a fluorescent pigment and SH-compounds. Fujimori Eiji),

Bull. Chem. Soc. Japan, 1955, **28**, № 5, 334—339 (англ.)

При смешении разб. р-ра флуоресцирующего пигмента (I), полученного из флуоресцеина (РЖХим, 1956, 54004), со значительно более концентрированным р-ром яичного альбумина (II), глутатиона (III), цистеина (IV) или тиогликолевой к-ты (V) в щел. среде образуются окрашенные комплексы. Образование комплекса сопровождается изменением исходной желтой окраски I (максимум поглощения 453 *мμ*) и смещением полосы поглощения в длинноволновую область. При освещении лампой накаливания комплексы проявляют фототропизм. Комплекс **I — II** (максимум поглощения 520 *мμ*) выцветает при действии света и быстро регенерируется в темноте при комнатной т-ре. Степень регенерации уменьшается по мере увеличения числа периодов освещения и прямо пропорциональна конц-ии II. При освещении комплекса **I — III** максимум поглощения 520 *мμ* не смещается, но интенсивность окраски увеличивается, в темноте происходит регенерация. Освещение комплексов **I — IV** и **I — V** приводит к их выцветанию. При этом в первом случае полоса поглощения смещается от 505 к 520 *мμ*, во втором — вместо полос поглощения с максимумами при 470 и 495 *мμ* появляется полоса поглощения с максимумом при 520 *мμ*. Степень регенерации в темноте достигает 100%. Комплекс с максимумом при 520 *мμ* полностью утрачивает флуоресценцию. Предположено, что комплекс образуется вследствие р-ции оксониевой группы I с группой SH. Это предположение подтверждается образованием нефлуоресцирующего красного комплекса (максимум поглощения при 520 *мμ*), вследствие р-ции I с $Na_2S$, и нереакционноспособностью продуктов превращения I, в которых отсутствует оксониевая группа.

И. Верещинский

**34034. Фотохимические процессы в твердых телах при комнатной температуре. Форд** (Photochemical processes in solids at room temperature. Ford Roger A.), Nature, 1955, **176**, № 4491, 1023—1024 (англ.)

Исследовано действие нефильтрованного УФ-света Hg-лампы на пленки найлона (толщина 20 μ) в присутствии $O_2$ при комнатной т-ре. Показано, что в ходе облучения возрастает оптич. плотность *D* при 2900 A; выключение света и последующее хранение образца в темноте приводит к дальнейшему увеличению *D*, однако повторное облучение снижает *D* до величины, наблюдаемой перед темновой р-цией. Полученные результаты автор объясняет образованием в ходе облучения свободных радикалов, реагирующих в темноте с $O_2$ с образованием кислородсодержащих соединений, распадающихся при повторном облучении.

А. Праведников

**34035. Темновые и фотохимические взаимодействия пленок трифенилметановых красителей с кислородом и влагой. Дилунг И. И., Данн В. Я.,** Докл. АН СССР, 1954, **95**, № 5, 1001—1004

Спектры поглощения нанесенных на стекло пленок кристаллического фиолетового (I) и малахитового зеленого (II) изменяются при откачке. Максимум поглощения у 540 *мμ*, характерный для пленок I, исчезает, одновременно несколько расширяется полоса поглощения. Аналогичные изменения, сопровождающиеся исчезновением полосы поглощения у 590 *мμ*, происходят в пленках II. Ввведение в вакуум паров $H_2O$ приводит к неполной регенерации исходных спектров вследствие испарения красителей во время эвакуации. Предположено, что в твердой пленке красителя во влажном воздухе содержатся ассоциаты молекул красителя с $H_2O$, возникающие при адсорбции паров $H_2O$ на твердой пленке красителя. Фотовыцветание красителей при облучении пленки видимым светом наблюдается как в воздушной атмосфере, так и при откачке с одновременным прогревом. Пленки красителя, практически инертные к свету, получены только при тщательной очистке системы от $O_2$ и влаги. Необходимым условием процесса фотовыцветания является наличие $O_2$, так как при введении паров $H_2O$ сохраняется инертность к свету. Анализ спектров поглощения пленки I в процессе фотовыцветания показывает, что действие света направлено на фотохим. окисление ассоциатов красителей с $H_2O$, затем реагируют молекулы красителя, не связанные с $H_2O$.

И. Верещинский

**34036. Фотоокисление аскорбиновой кислоты изолированными хлоропластами. Весселс** (Photooxidation of ascorbicacid by isolated chloroplasts. Wessels J. S. C.), Recueil trav. chim., 1955, **74**, № 7, 832—840 (англ.)

Фотоокисление (ФО) аскорбиновой к-ты ($AH_2$) в присутствии хлоропластов, выделенных из листьев салата (описание методики РЖХим, 1957, 18655), и 2,6-дихлорфенолиндофенола (I) исследовалось манометрич. методом в аппарате Варбурга. В отсутствие $AH_2$ происходит р-ция Хилла, сопровождающаяся выделением $O_2$ и восстановлением I. При введении $AH_2$ начинается поглощение $O_2$. При полном ФО $AH_2$ появляется синяя окраска окисленного I. Кол-во $O_2$, потребляемого при ФО, равно стехиометрич. согласно ур-нию $AH_2 + {}^1/_2O_2 \rightarrow A + H_2O$. На скорость ФО не влияют ингибиторы р-ции Хилла (дикумарол, 2,4-динитрофенол, фенилуретан, фтиокол, *о*-фенантролин и гидроксиламин). ФО может происходить при замене I его восстановленной формой. Высказано предположение, что в процессе ФО промежуточным продуктом является соединение хлорофилла (X) с кислородом. (X (рад)...$O_2$), где X (рад) — бирадикальная форма X, возникающая при освещении. Предложен механизм р-ций: (X(рад)...$O_2$) + лейко-I → X + I + $H_2O_2$, I + $H_2$ → → лейко-I + A, $H_2O_2 \rightarrow H_2O + {}^1/_2O_2$. Скорость процесса определяется скоростью взаимодействия (X(рад)...$O_2$) с лейко-I. Кинетика ФО в этанольном р-ре хлорофилла *a* подобна кинетике ФО в присутствии хлоропластов. Начальная скорость пропорциональна конц-иям X и I и не зависит от конц-ии $AH_2$, отношение $AH_2 : O_2 = 1$. Присутствие $H_2O_2$ доказано качественными р-циями. Добавление водн. р-ра $KMnO_4$ после окончания фотореакции приводит к почти полному выделению $O_2$, ранее потребленного во время ФО. В отсутствие $AH_2$, но в присутствии X в спирт. р-ре происходит каталитич. ФО лейко-I. Предположено, что ФО $AH_2$ в присутствии хлоропластов фотосенсибилизируется X и не связано с фотолизом воды, происходящим в р-ции Хилла.

И. Верещинский

**34037. Соотношение между электролюминесценцией органических веществ и их концентрацией. Бернаноз, Вуо** (Relation entre l'électroluminescence organique et la concentration en produit actif. Bernanose André, Vouaux Paul), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1955, **52**, № 6, 509—510 (франц.)

Концентрационные зависимости яркостей фотофлуоресценции и электролюминесценции (2000 *в*, 50 *гц*) хинакрина, адсорбированного на целлюлозных пленках совпадают, что согласуется с сделанным ранее предположением (РЖХим, 1957, 29588). Конц-ия, при которой достигается максимальная яркость свечения хинакрина в адсорбированном состоянии, значительно превышает конц-ию, соответствующую максимальной яркости флуоресценции красителя в р-ре. Авторы объясняют это уменьшением дезактивирующего взаимодействия адсорбированных молекул

хинакрина по сравнению с взаимодействием их в р-ре. В. Архангельская

**34038. Действие рентгеновского излучения на стабильность золей окисей металлов. II. $MnO_2 - V_2O_5 - SnO_2 - CeO_2 - TiO_2 - ThO_2 - SiO_2$. Нанобашвили Е. М., Бах Н. А.** Сб. работ по радиационной химии. М., Изд-во АН СССР, 1955, 123—132

Отрицательный золь $MnO_2$ получен восстановлением рентгеновскими лучами 0,01 н. $KMnO_4$. При облучении золя происходит повышение pH и образование $Mn^{2+}$, вследствие восстановления пептизующего электролита (ПЭ) — ионов $Mn^{7+}$ и $Mn^{6+}$. Золь коагулировал при дозе $\approx 3 \cdot 10^{19}$ *эв/см*$^3$. Отрицательный золь $V_2O_5$ имеет pH 4,8, конц-ию (*c*) 0,46 *г/л*, электропроводность ($\varkappa$) $8 \cdot 10^{-6}$ *ом*$^{-1}$ *см*$^{-1}$. При облучении происходило уменьшение конц-ии ПЭ — ионов ванадиевых к-т. Золь коагулирует при дозе $\sim 1,5 \cdot 10^{20}$ *эв/см*$^3$. При облучении отрицательного золя $SnO_2$ происходит восстановление ПЭ $Sn^{4+}$ до $Sn^{2+}$. Золь коагулирует при дозе $\sim 0,5 \cdot 10^{20}$ *эв/см*$^3$. Положительный золь $CeO_2$ имеет pH 5,57, $\varkappa = 8 \cdot 10^{-6}$ *ом*$^{-1}$ *см*$^{-1}$, $c = 0,21$ *г/л*. При облучении золя образуется $H_2O_2$. Золь коагулирует при дозе $\sim 3 \cdot 10^{19}$ *эв/см*$^3$. Положительный золь $TiO_2$ имеет pH 5,7, $\varkappa = 5,5 \cdot 10^{-5}$ *ом*$^{-1}$ *см*$^{-1}$, $c = 0,35$ *г/л*. При облучении на поверхности золя образуются перекисные соединения. Золь не коагулирует даже при дозе $40 \cdot 10^{19}$ *эв/см*$^3$. Положительный золь $ThO_2$ имеет pH 5, $\varkappa = 5,6 \cdot 10^{-6}$ *ом*$^{-1}$ *см*$^{-1}$, $c = 0,3$ *г/л*. При облучении образуется нерастворимое перекисное соединение Th. Золь коагулирует при дозе $< 9,4 \cdot 10^{19}$ *эв/см*$^3$. Отрицательный золь $SiO_2$ имел pH 5,2, $\varkappa = 7,5 \cdot 10^{-6}$ *ом*$^{-1}$ *см*$^{-1}$, $c = 0,2$ *г/л*. Найдено, что образующаяся при облучении $H_2O_2$ каталитически разлагается на частицах $SiO_2$. Золь не коагулирует даже при дозе $28 \cdot 10^{19}$ *эв/см*$^3$. Авторы считают, что изменение стабильности гидроокисных золей при действии рентгеновского излучения определяется только радиационно-химическими р-циями на поверхности частиц и не зависит от знака их заряда. Часть I см РЖХим, 1956, 35580. Л. Бугаенко

**34039. Применение рентгеновских лучей и радиоактивной радиации для ускорения хлорирования парафинов. Вайта, Топерцер, Лендьел** (Röntgen, illetve radioaktív sugárzás felhasználása parafinok klórozásának elősegítésére. Vajta László, Toperczer Hanna, Lengyel Tamás), Magyar kém. folyóirat, 1956, **62**, № 3, 109—112 (венг.; рез. англ.)

Хлорирование под действием рентгеновских и γ-лучей исследовано на примерах *н*-гептана (изменение показателя преломления) и парафина с т. пл. 50—52° (увеличение содержания Cl). Х. Багдасарьян

**34040. Исследование природы фотографической чувствительности. Чибисов К. В.** (Die Erforschung der Natur der photographischen Empfindlichkeit. Tschibissow K. W.), Z. wiss. Photogr., 1956, **51**, № 1—6, 59—100 (нем.)

Обзор. Библ. 41 назв.

**34041. Фотографическая химия. IV. Фотохимическое изменение бенгальского розового на поверхности зерен AgBr, диспергированных в воде. Фукусима, Вада** (Contribution to photographic chemistry (IV) on photochemical change on the surface of silver Bromide grains dispersed by Rose Bengale through water. Fukushima Shinnosuke, Wada Takao), 科學硏究所報告, Кагаку кэнкюдзе хококу, Repts. Scient. Res. Inst., 1953, **29**, № 5—6, 457—462 (япон; рез. англ.), Abstrs kagaku kenkyujo hokoku, 1953, **23**, № 1, 36—37

Фотохимическое разложение бенгальского розового, адсорбированного на поверхности зерен AgBr, протекает по месту двух двойных связей, расположенных вблизи одной группы OH, с образованием дикарбоновой к-ты, названной бенгальский розовый β. Это же соединение выделено в качестве побочного продукта из остаточной жидкости при йодировании тетрахлорфлуоресцеина. Приведены полные элементарные анализы продуктов йодирования и фотохимич. разложения. Резюме авторов

**34042. Разложение метана в тлеющем разряде при низких давлениях. Бёртон, Манион** (Decompesition of methane in low-pressure clow discharge. Burton Milton, Manion J. P.), J. Chem. Phys., 1954, **22**, № 12, 2095 (англ.)

Струя $CH_4$ (давл. $10^{-4}$ *мм* рт. ст.) пропускалась через стеклянную цилиндрическую трубку между двумя параллельными пластинами, функционирующими как один электрод; роль второго электрода играла кольцеобразная пластинка, расположенная между пластинами первого электрода и параллельная им. Трубка помещалась между полюсами электромагнита. В газовых продуктах разложения не обнаружено углеводородов, но на стенках трубки появлялся налет смолообразного, углеродсодержащего вещества. Около половины всех молекул в зоне р-ции ионизировались; число молекул, подвергшихся разложению, составляло лишь $\sim {}^1/_2$ от общего числа возбужденных молекул и ионов. Предполагается ,что нейтрализация положительных ионов на электродах или стенках трубки не сопровождается разложением. Г. Королев

**См. также:** Фотохимия 33532, 34626. Радиац. химия 34261, 34580, 34633, 34635, 34640

## РАСТВОРЫ. ТЕОРИЯ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ

Редактор *М. Д. Сурова*

**34043. Диффузия в водных растворах уксусной кислоты. Витальяно, Лайонс** (Diffusion in aqueous acetic acid solutions. Vitagliano V., Lyons P. A.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 18, 4538—4542 (англ.)

Предложен экстраполяционный метод определения коэфф. диффузии *D* для р-ров частично диссоциированных слабых электролитов. Согласно Гордону (Gordon A. R., J. Amer. Chem. Soc., 1950, 72, 4840), вводится поправка на вязкость; тогда *D* для конечной конц-ии *c* (в *M*), при которой степень диссоциации $\alpha \approx 0$, записывается в виде $D = D^0 \, (1 + c d\lg y/dc) \cdot \eta_0/\eta$ ($D^0$ — коэфф. диффузии недиссоциированного компонента при бесконечном разбавлении, *y* — коэфф. активности этого компонента, $\eta$ — вязкость р-ра при данной конц-ии, $\eta_0$ — вязкость р-рителя). Из графика $\{D/[(1 + c d\lg y/dc) \cdot \eta_0 \eta]\} \; /(1 - \eta_0/\eta)$ определяют $D^0$. Для уксусной к-ты в воде при 25° $D^0 = 1,201 \cdot 10^{-5}$ *см*$^2$*/сек*. Полученные величины $D^0$ и *D* хорошо согласуются с теоретическими. При 35° $D^0 = 1,530 \cdot 10^{-5}$. Отсюда определена энергия активации для различных процессов переноса в исследованной системе, равная $\sim 4000$ *кал/моль*. Показано, что подвижность молекул воды в конц. р-рах уксусной к-ты может быть найдена из этих данных; при этом стоксовский радиус $H_2O$ равен $2,1 \cdot 10^{-8}$ *см*. Изменения *D* проводились в диффузиометре Гуи. С. Френкель

**34044. Электротермодиффузия в водных растворах азотнокислого серебра и аминосеребряной соли азотной кислоты. Барановский, Витковский** (Elektrotermodyfuzja w wodnych roztworach azotanów srebrowego i aminosrebrowego. Baranowski Bogdan, Witkowski Andrzej), Roczn. chem., 1956, **30**, № 2, 527—535 (польск.)

Ранее описанным методом (РЖХим, 1955, 20834) исследовалась термодиффузия в 1—0,05 н. водн. р-рах $AgNO_3$ (I) и в 0,86—0,06 н. р-рах $[Ag(NH_3)_2]NO_3$ (II).

Конц-ия $Ag^+$ и $NH_3$ определялась объемным методом. Отношение конц-ий электролита в нижнем и верхнем резервуаре ($c_н : c_в$) для **II** всегда меньше, чем для р-ров **I** той же конц-ии. При конц-ии **II**, меньшей 0,3 н., $c_н : c_в$ для $NH_3$ больше, чем для $Ag^+$. Показано, что разделение $NH_3$ и $Ag^+$ растет с разбавлением. Последнее подтверждается бо́льшим коэфф. Сорэ для $NH_4OH$, чем для **II** и, по мнению авторов, объясняется диссоциацией комплексных ионов. Для 1, 0,1 и 0,05 н. р-ров **I** коэфф. Сорэ определялся по ф-лам, полученным из феноменологич. теории электротермодиффузии (РЖХим, 1955, 42657). Полученные результаты хорошо согласуются с данными Таннера (Tanner C. C., Trans. Faraday Soc., 1927. **23**, 75).

A. Fulinski

**34045. Осмотическое давление, белковые растворы и активный перенос. I. Хилл** (Osmotic pressure, protein solutions and active transport. I. Hill Terrell L.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 17, 4281—4284 (англ.)

Теоретическая статья. В развитие ранее предложенной идеи (РЖХим, 1956, 570) обсуждаются 2 новых приложения теории р-ров Мак-Миллана — Майера: 1) для расчета осмотич. давления $\pi$ при наличии белка (или другой макромолекулы) разной конц-ии по обе стороны мембраны и 2) для расчета $\pi$, возникающего в результате неравновесного распределения иона по отношению к двум сторонам мембраны, осуществляющей его активный перенос. С формальной точки зрения предлагаемые методы расчета (1 и 2) идентичны. Рассмотрен пример с одним «неравновесным» компонентом. Оба метода дают одинаковые результаты для основных членов осмотич. разложения, если в теории Мак-Миллана — Майера исходить из точечных зарядов и потенциала Дебай-Гюккеля средней силы. Преимущество метода Мак-Миллана, помимо большей строгости, заключается в том, что он не ограничивается малой конц-ией «неравновесного» компонента. Показано, что предложенная теория позволяет оценить макромолекулярное взаимодействие при конечных конц-иях и дает осмотич. метод определения мол. веса.

С. Френкель

**34046. Термодинамика смесей углеводородов. Часть II. Теплоты смешения двойных смесей, образованных бензолом, циклогексаном, *н*-гептаном, толуолом и *н*-гексаном. Часть III. Теплоты смешения трех-, четырех- и пятикомпонентных смесей, образованных бензолом, циклогексаном, гептаном, толуолом и гексаном. Матисон, Тинн** (Thermodynamics of hydrocarbon mixtures. Part II. The heats of mixing of the binary mixtures formed by benzene, cyclohexane, n-hexane, toluene, and n-hexane. Part III. The heats of mixing of ternary, quaternary, and quinary mixtures formed by benzene, cyclohexane, heptane, toluene, and hexane. Mathieson A. R., Thynne J. C. J.), J. Chem. Soc., 1956, Oct., 3708—3713, 3713—3716 (англ.)

*II*. Описанным в части I (РЖХим, 1957, 11146) методом измерены теплоты смешения $\Delta H$ при 20° для 7 двойных смесей, образованных бензолом, циклогексаном, *н*-гептаном, толуолом и *н*-гексаном: пикнометрич. измерены изменения объема при смешении $\Delta V$ при 25° для смесей. $\Delta H$ и $\Delta V/V_0$ для смесей представлены в функции молярных долей $x$ или объемных долей $\Phi$ степенными рядами, содержащими $\leqslant 3$ членов. При различии молярных объемов компонентов смеси меньше чем на 10% получены кривые с максимумом при 0,5, если на абсциссе отложены $x$ или $\Phi$; при большем различии молярных объемов максимум наблюдается при 0,5, если результаты выражены в функции от $\Phi$. Рассчитаны параметры растворимости $\delta$ теории Гильдебрандта и параметры взаимодействия $d$ теории Лонге-Хиггинса (Longuet-Higgins, Proc. Roy. Soc., 1951, **A205**, 247). Полученные результаты подтверждают ур-ние Кирквуда (Kirkwood, J. Chem. Phys., 1938, **6**, 70) для поправки на неравномерное распределение молекул в смеси.

*III*. Измерены $\Delta H$ при 20° 5-компонентной смеси и ряда 3- и 4-компонентных смесей, образованных бензолом, циклогексаном, *н*-гептаном, толуолом и *н*-гексаном. В пределах точности измерений (3—6%) полученные результаты подтверждают ур-ния, предложенные Редлихом и Кистером (Redlich, Kister, Industr. and Engng Chem., 1948, **40**, 31), а также Скэтчардом и др. (Scatchard и др., J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74**, 3724), для расчета $\Delta H_{123}$ многокомпонентных систем из величины $\Delta H_{12}$ 2-компонентных систем. Расчет по ф-ле Цао и Смита приводит к большей ошибке, среднее отклонение +8,1%.

Н. Слоним

**34047. Теплопроводность водных растворов электролитов. II. Кажущиеся молальные теплопроводности. Механизм теплопроводности. Капустинский А. Ф., Рузавин И. И.**, Ж. физ. химии, 1956, **30**, № 3, 548—555 (рез. англ.)

Полученный ранее экспериментальный материал обобщен с помощью ф-лы для кажущейся молальной теплопроводности $\varphi^k = [(1000 + mM)k - 1000k_0]/m$, где $m$ — моляльность растворенного в-ва, $M$ — его мол. вес, $k$ и $k_0$ — коэфф. теплопроводности р-ра и чистого р-рителя. Величина $\varphi_k$ линейно зависит от $\sqrt{m}$. При бесконечном разб. $\varphi_k$ равна парциальной молальной теплопроводности $\varphi_k^0$ растворенного в-ва и подчиняется принципу аддитивности, что позволяет вычислить кажущуюся теплопроводность индивидуальных ионов ($Li^+$, $Na^+$, $K^+$, $Rb^+$, $Cs^+$, $Be^{2+}$, $Mg^{2+}$, $Ca^{2+}$, $Al^{3+}$, $F^-$, $Cl^-$, $Br^-$, $J^-$ и $SO_4^{2-}$). По мнению авторов, перенос тепла, главным образом, связан с перемещением ионов по междуузлиям структуры воды, что вытекает из значительного влияния водн. радиусов ионов и малого влияния зарядов ионов на величину $\varphi k$. Сообщение I. РЖХим, 1956, 46522.

Е. Ипполитов

**34048. Ионный перенос, кислоты и кислотность. Мандель** (Transfert ionique, acides et acidité. Mandel M.), Analyt. chim. acta, 1956, **15**, № 4, 301—311 (франц.; рез. англ., нем.)

В теории к-т, основанной на представлении об ионном переносе, в частности на представлении о переносе протонов, в качестве основной величины используют энергию переноса, которая состоит из двух частей: внутренней энергии переноса и энергии взаимодействия. Первая является разностью между величинами сродства иона к протону и р-рителя к протону и не представляет собой простую функцию диэлектрич. постоянной р-рителя. Вторая — обусловлена электростатич. взаимодействием всех заряженных частиц между собой и с р-рителем. В общем случае энергия взаимодействия является простой функцией диэлектрич. постоянной р-рителя. Для характеристики силы к-т предложена универсальная функция $X$, связанная с энергией переноса. $X$ для слабых к-т расположена в интервале от 0 до 1, причем тем ближе к 1, чем сильнее к-та. Показано, что введение $X$ облегчает сравнение силы к-т, растворенных в различных р-рителях.

В. Михайлов

**34049. Исследование фосгена как кислотно-основного растворителя с применением метода меченых атомов. Хастон** (A tracer study of liquid phosgene as an acid-base solvent. Huston J. L.), J. Inorg. and Nuclear Chem., 1956, **2**, № 2, 128—134 (англ.)

Согласно теории сольвосистем (Germann A. F. O., Science, 1925, **61**, 70), в случае $COCl_2 + Al_2Cl_6$ устанавливается следующее равновесие $COCl_2 + Al_2Cl_6 \rightleftarrows$

$\rightleftarrows CO^{2+} + Al_2Cl_6^{2-}$. При существовании такого равновесия должен быстро происходить изотопный обмен хлора между $Al_2Cl_6$ (I) и $COCl_2$ (II). В действительности же такой процесс протекает очень медленно. Время, за которое р-ция проходит наполовину ($\tau_{1/2}$) одинаково при протекании обмена на свету и в темноте (~60 час. при 0°). Следовательно, р-ция не является фотохим. При высоких конц-иях I $\tau_{1/2}$ зависит от конц-ии, при низких $\tau_{1/2}$ имеет постоянное значение. $CaCl_2$, NaCl и CsCl вступают в очень медленный гетерог. обмен с жидким II. При 25° обмен для NaCl в течение 0,9 и 45,8 дней составляет соответственно 0,16 и 1,06%. Собственная ионизация II незначительна. При взаимодействии с I, II образует сольват состава $AlCl_3 \cdot COCl_2$. Р-цию с I автор рассматривает как пример кислотно-основного процесса по Льюису, считая I акцептором ионов $Cl^-$, а II — донором электронных пар. Хлориды ионного строения, взаимодействуя с р-рами I, не катализируют р-цию обмена с р-рителем. Вопреки теории сольвосистем сущность взаимодействия сводится к переносу ионов $Cl^-$ от ионных хлоридов к I. Образующиеся при этом хлоралюминат-ионы по кинетич. активности обмена с II уступают I. По мнению автора, роль активного агента в р-рах I выполняет сам I, а не группы $CO^{2+}$ или $COCl^+$. Н. Полянский

**34050. К прототропии кристаллического фиолетового.** **Брозер** (Zur Prototropie des Kristallvioletts. Broser W.), Z. Naturforsch., 1955, **10в**, № 6, 350—353 (нем.)

Спектрофотометрическим методом измерены константы ионизации кристаллич. фиолетового. Переход в одно- и двухзарядный катионы сопровождается быстрым изменением окраски из фиолетовой в зеленую и желтую. Превращение в 3-зарядный ион карбинола происходит медленно. Методика работы описана раньше (Broser W., Havemann R., Z. Naturforsch., 1950, **5a**, 385). Поглощение света измерено при трех длинах волн (425, 635 и 592 *мμ*). Приведены ф-лы для расчета констант равновесия с учетом случая, когда несколько равновесий частично налагаются друг на друга. Получены значения констант прототропного равновесия: $K_{s_1} = 1{,}09 \cdot 10^{-2}$, $K_{s_2} = 1{,}58 \cdot 10^{-1}$ и $K_{s_3} = 1{,}73 \cdot 10^{-5}$ *моль/л*. А. Шатенштейн

**34051. Связь между константами диссоциации и строением продуктов присоединения алифатических карбонильных соединений. III. Константы диссоциации некоторых продуктов присоединения метилкетонов. Исикава, Синра** (脂肪族カルボニル化合物付加化合物の解離定數と構造との關係について. 第3報. メチルケトン類の各種付加化合物の解離定數. 石川光二, 新良宏一郎), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., 1956, **77**, № 2, 275—278 (япон.)

Определены константы диссоциации $K_1$ ацетона, метилэтилкетона, метиламилкетона, метилизопропилкетона и пинаколина. Найдено, что $\lg K_1$ пропорционален постоянным замещ. алкильных радикалов. Константы диссоциации $K_2$ продуктов присоединения ацетона и $NaHSO_3$ определены в воде, $CH_3OH$, $C_2H_5OH$ и $(CH_3)_2CHOH$. Найдено, что $\lg K_2$ приблизительно обратно пропорционален диэлектрич. постоянной р-рителя. Сообщение II, РЖХим, 1956, 71267.

Chem. Abstrs, 1956, **50**, № 14, 9832. T. Katsurai.

**34052. К исследованию явления сольватации путем измерений удельной рефракции. Амьо** (Sur l'étude du phénomène de solvatation par des mesures de réfraction spécifique. Amiot Raymond), C. r. Acad. sci., 1956, **243**, № 18, 1311—1313 (франц.)

Бинарный р-р рассматривается как трехкомпонентная система, состоящая из растворенного в-ва X с уд. рефракцией *R*, связанного р-рителя (*R''*) и свободного р-рителя (*R'*), при этом уд. рефракция р-ра записывается в виде $r = cR + mcR'' + (1 - c - mc)R'$, где *c* — конц-ия X, *m* — степень сольватации. Ур-ние примет вид $z = R - R' \quad m(R'' - R')$, если $(r - R')/c = z$. Если *z* не зависит от *c*, тогда $m = 0$. Если же *z* зависит от *c*, что обусловлено либо диссоциацией X на компоненты, либо сольватацией ($m \neq 0$), тогда *R*,*R'* и *m* суть функции *c*. При расчете *m*, кроме непосредственно измеряемых *r* и *R'*, нужно знать *R* и *R''*, рассматривая последние, как линейные функции *c*. Приведены результаты для LiCl. В интервале *c* 0,227—0,049 (*г*/*г* $H_2O$) *m* растет от 3,4 до 8,0 (*г* $H_2O$/*г* LiCl), т. е. от 8 до 19 молей LiCl на моль $H_2O$. С. Френкель

**34053. Состояние боратов в водном растворе. IV. Экстракция борной кислоты из боратов щелочных и щелочноземельных металлов изоамиловым спиртом. Шварц Е. М., Певиньш А. Ф.**, LatvPSR zinātnu Akad. vēstis., Изв. АН ЛатвССР, 1956, № 9, 135—140 (рез. лат.)

Изучено извлечение борной кислоты из р-ров боратов Na, аммония, Mg и Ca. Показано что в 0,02 *M* р-ре моноборат Na гидролизуется в незначительной степени, а пентаборат и тетраборат Na почти полностью разлагаются до моноборатов по ур-ниям $NaB_5O_8 \xrightarrow{H_2O} NaBO_2 + 4H_3BO_3$; $Na_2B_4O_7 \xrightarrow{H_2O} 2NaBO_2 + 2H_3BO_3 \cdot 0{,}02M$ пентаборат аммония гидролизуется до тетрабората $2NH_4B_5O_8 \xrightarrow{H_2O} (NH_4)_2B_4O_7 + 6H_3BO_3$. Разложение гексабората Mg начинается при конц-ии < 0,002 *M*; диборат Mg в 0,01*M* р-ре гидролизуется на 30% $MgB_2O_4 \rightleftarrows Mg(OH)_2 + 2H_3BO_3$; индерит при конц-ии 0,002*M* целиком разлагается по ур-нию $Mg_2B_6O_{11} \rightarrow 2MgB_2O_4 + 2H_3BO_3$. Бораты Ca разлагаются легче, чем бораты Mg: гексаборат при конц-ии 0,00539 *M* распадается частично, а при конц-ии < 0,002*M* полностью по ур-нию $CaB_6O_{10} \rightarrow CaB_2O_4 + 4H_3BO_3$; гидролиз дибората Ca $CaB_2O_4 \rightarrow Ca(OH)_2 + 2H_3BO_3$ растет с разбавлением. Сообщение III см. РЖХим, 1956, 46517. И. Слоним

**34054. Механизм гидролиза Th(4+) и U(4+). Хиэтанен** (The mechanism of thorium IV and uranium IV hydrolysis. Hietanen Sirkka), Recueil trav. chim., 1956, **75**, № 6, 711—715 (англ.)

Потенциометрическим методом изучен гидролиз Th (4 +) в 1*M* перхлоратном р-ре при 25°. В р-ре образуются комплексы $Th[(OH)_3Th]_n^{(4+n)+}$, (когда $n=6$ и выше), по-видимому, цепного строения. Для последовательных стадий образования комплексов по ур-нию $Th[(OH)_3Th]_n^{(5+n)+} + Th^{4+} + 3H_2O \rightleftarrows Th[(OH)_3Th]_{n+1}^{(4+n)+} + 3H^+$ значение константы одинаково и равно $k = 10^{-7.50}$. Гидролиз *U* (+4) исследован с применением водородного, стеклянного и окислительно-восстановительного электродов в 3*M* перхлоратной среде при 25°. Обнаружено существование полиядерных комплексов $U[(OH)_3U]_n^{(4+n)+}$, вероятно, цепной структуры ($n > 3$). Для константы равновесия моноядерной стадии $U^{4+} + H_2O \rightleftarrows UOH^{3+} + H^+$ величина $\lg\beta = -1{,}95$; для р-ций образования полиядерных комплексов $k_0 = 0{,}06$, $k = 10^{-3.40+}$. И. Слоним

---

**См. также:** Растворимость 33923—33929, 33931, 33932, 33947. Термодинамика р-ров 33939—33945. Термохимия р-ров 33934. Диффузия 33703—33707. Структура и исслед. состояния р-ров 33604, 33611, 33632, 33633, 33635, 33744, 33872, 33900, 33930, 34114. Кислотно-основные равновесия 33547, 34238, 34239. Твердые р-ры 33652, 33745, 33906. Расплавы 33910, 33916, 33917, 33919. Др. вопр.: влияние р-рителя на окраску 33545; энергия гидратации ионов 33867

## ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Редакторы *О. А. Есин, В. В. Лосев*

34055. **8-й Национальный конгресс по электрообогреву и электрохимии, состоявшийся в Утрехте 26 сентября 1956 г. Бартелдс** (Achtste Nationale congresdag voor elektrowarmte en elektrochemie gehonden in het «Gebouw voor kunsten en wetenschappen» te Utrecht, 26 september 1956. Bartelds J. W., Electro-techniek, 1956, **34**, № 22, 447—467 (голл.)

34056. **Анодное восстановление. III. Соотношение между количеством одновалентного магния, образующегося на аноде, и степенью анодного восстановления. Мак-Юэн, Клейнберг, Бердик, Гофман, Ян** (Anodic reductions. III. Correlation between the quantity of unipositive magnesium produced anodically and the extent of anodic reduction. McEwen William E., Kleinberg Jacob, Burdick Donald L., Hoffman William D., Yang John Y.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 18, 4587—4589 (англ.)

Продолжение работы по восстановлению на Mg-аноде органич. в-в (сообщение II, РЖХим, 1956, 74528) в пиридиновом р-ре NaJ. Изучалось восстановление 4,4'-диметилбензофенона (**I**), бензила (**II**) и азоксибензола (**III**) (конц-ии 0,5 *Мл*) при *i* 0,003—0,007 *а/см*². Показано, что эти пиридиновые р-ры NaJ с добавками не вызывали коррозии Mg без тока. При электролизе р-ра с добавкой **I** средние начальные значения валентности (см. ссылку выше) $V_i$ = 1,56—1,49. После гидролиза анолита в р-ре $H_3PO_4$ выделен осадок, состоящий из тетра-*n*-толилэтиленгликоля и **I**. Полный выход пинакона равен 84% при расчете окисления Mg от $V_i$ до 2. После электролиза с добавкой **II** ($V_i$ = 1,47—1,48) и гидролиза анолита в р-ре HCl выделено твердое в-во, состоящее из **II** и бензоина, причем последний с выходом 92% от кол-ва образовавшегося при анодном растворении $Mg^+$. При электролизе р-ра с добавкой **III** $V_i$ = 1,03—1,13, причем анолит после опыта растворяет металлич. Mg без тока. После гидролиза анолита в р-ре HCl и длительной экстракции петр. эфиром из эфирного р-ра получен красный осадок, который сублимировался при 60° и 1 *мм* рт. ст. После перекристаллизации сублимата из лигроина получен чистый *транс*-азобензол с выходом 94% от кол-ва $Mg^+$. Р-р NaJ + *транс*-азобензол не растворяет металлич. Mg; неэлектролитич. растворение вызывает, по-видимому, свободный радикал или радикал-ион, образующийся из **III**. Д. Кокоулина

34057. **Осциллографическое исследование анодного поведения железа в растворах NaOH. Файзуллин Ф. Ф., Кочман Э. Д., Турашев А. И.,** Уч. зап. Казанск. ун-та, 1956, 116, № 5, 77—81

Методом кривых заряжения (КЗ) изучено анодное поведение Fe в р-рах NaOH (0,1; 1 и 16 н.) при различных *i* и т-рах 0°, 25, 100 и 125°. Установлено, что КЗ имеют три характерных участка: первый участок соответствует быстрому и почти линейному росту φ от —0,88 до —0,56 *в*, второй — медленному росту φ от —0,56 до —0,25 *в*, третий участок соответствует φ выделения $O_2$. На основании сопоставления начальных значений φ соответствующих участков на КЗ со значением равновесных φ систем $Fe/Fe(OH)_2$ (φ° = = —0,877 *в*) и $Fe(OH)_2/Fe(OH)_3$ (φ° = —0,56 *в*) авторы приходят к заключению о возможности протекания на анодно поляризованном Fe двух последовательных процессов: образование нефазовых окислов $Fe(OH)_2$ и окисление $Fe(OH)_2$ в $Fe(OH)_3$. Ф. Файзуллин

34058. **Механизм замедления коррозии с помощью пертехнециат-иона. IV. Сравнение с другими замедлителями типа $XO_4^{n-}$. Симпсон, Картледж** (The mechanism of the inhibition of corrosion by the pertechnetate ion. IV. Comparison with other $XO_4^{n-}$ inhibitors. Sympson R. F., Cartledge G. H.), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 8, 1037—1043 (англ.)

Исследовалось влияние добавок (Д) постороннего электролита ($Cl^-$, $CNS^-$, $SO_4^{2-}$ и $ReO_4^-$) на способность замедлителей коррозии (ЗК) типа $XO_4^{n-}$ ($TcO_4^-$, $MoO_4^{2-}$, $WO_4^{2-}$ и $CrO_4^{2-}$) и уменьшать коррозию Fe. Измерялись потенциалы (*E*) Fe при 57° и pH 6,4—7,2 в р-рах, насыщ. воздухом или $N_2$. Электрод выдерживался в р-рах ЗК (конц-ии ЗК $10^{-4}$ — $10^{-3}$ *M*) в течение 4—16 час. для установления постоянного значения *E*, после чего последовательно добавлялись возрастающие кол-ва Д (до $8 \cdot 10^{-2}$ *M*). Увеличение конц-ии Д первоначально не приводит к существенным изменениям *E*, за исключением $Cl^-$ и $CNS^-$, для которых наблюдается небольшой сдвиг *E* в положительную сторону. По достижении крит. конц-ии *C*(кр.) Д наблюдается сдвиг *E* до значений, более отрицательных, чем потенциал Фладе (от —10 до +44 *мв* по насыщ. к. э. в исследованных условиях), причем этот эффект обратим в отношении Д. Значения *C*(кр.) различны для разных Д и ЗК и зависят от конц-ии ЗК. Для всех ЗК и Д (за исключением $WO_4^{2-}$ + $SO_4^{2-}$) *C*(кр.) составляет от $4 \cdot 10^{-4}$ до $100 \cdot 10^{-4}$ *M*, возрастает при переходе от $SO_4^{2-}$ к $Cl^-$ и снижается при уменьшении конц-ии ЗК. В атмосфере $N_2$ в отсутствие Д ингибирующая способность сохраняется только для $TcO_4^-$; для остальных исследованных ЗК наблюдается резкий сдвиг *E* в отрицательную сторону (до —713, —754 *мв* для $MoO_4^{2-}$ и $WO_4^{2-}$ и —164 *мв* для $CrO_4^{2-}$). Полученные данные, по мнению авторов, подтверждают высказанную ими ранее (сообщение III, РЖХим, 1956, 77720) гипотезу о лабильном состоянии адсорбции на границе металл — р-р в исследованных случаях. Предполагается, что действие $WO_4^{2-}$ в отличие от других ЗК частично связано с образованием нерастворимого анодного продукта. Г. Флорианович

34059. **Адсорбция водорода и механизм реакции электролитического выделения водорода. Конуэй, Бокрис** (The adsorption of hydrogen and the mechanism of the electrolytic hydrogen evolution reaction. Conway B. E., Bockris J. O'M.), Naturwissenschaften, 1956. 43, № 19, 446 (англ.)

В случае, когда скорость выделения водорода определяется стадией электрохим. десорбции ($H^+$ + + H(адс) + *e* → $H_2$), энергия активации должна возрастать при увеличении энергии связи водорода с металлом, так как р-ция связана с десорбцией водорода (РЖХим, 1956, 57645). Сопоставление токов обмена $i_0$ с энергиями связи водорода для разных металлов (РЖХим, 1955, 42713) показывает, что для Pt, Pd, Rh, Ni, Au, Fe, Cu, Ga, Mo, W, Ta (металлы расположены в порядке возрастания энергии связи с водородом) ток обмена уменьшается при увеличении теплоты адсорбции H. Это рассматривается как указание на механизм замедленной электрохим. десорбции. Для Hg, Pb и Tl эта зависимость имеет противоположный характер, в этом случае скорость процесса определяется стадией $H^+$ + *e* → H(адс.). Сделаны критич. замечания по поводу работ Рюэчи и Делаэ (РЖХим, 1956, 12527) и Кнорра (РЖХим, 1956, 57654). См. также РЖХим, 1957, 26309. Л. Кришталик

34060. **Поляризационные кривые и структура поверхности электродов. Случай платинированной платины. Экспериментальное исследование. Бонме** (Courbe de polarisation et structure superficielle

des électrodes. Cas de l'électrode de platine platiné. Étude expérimentale. Bonnemay M.), Z. Elektrochem., 1955, 59, № 7-8, 798—802 (франц.)

Исследовано влияние плотности тока ($i$) при платинировании Pt-электродов на характер поляризационных кривых при катодном выделении водорода на этих электродах в водн. р-рах HCl. Перенапряжение водорода уменьшается с ростом $i_n$ и не зависит от т-ры платинирования. Приведены данные по зависимости констант кинетич. ур-ния теории замедленного разряда — ионизации $H^+$ на Pt от режима ее платинирования. Результаты обсуждены с точки зрения влияния структуры поверхности Pt на энергетич. уровни и механизм элементарного акта разряда ионов $H^+$. И. Зайденман

**34061. Электролиз переменным током. Часть IV. Электролиз растворов серной кислоты с медными электродами. Джоши** (Alternating current electrolysis. Part IV. Electrolysis of sulphuric acid solutions with copper electrodes. Joshi K. M.), J. Indian Chem. Soc., 1956, **33**, № 1, 57—61 (англ.)

В продолжение работы (сообщение III, РЖХим, 1956, 64614) изучено влияние частоты и плотности переменного тока прямоугольного типа, т-ры и конц-ии электролита, продолжительности электролиза на скорость выделения на электродах газа при электролизе р-ров $H_2SO_4$ с Cu-электродами. Показано, что на обоих электродах происходит выделение $H_2$ ($O_2$ не обнаружен в собранном газе), но на одном из электродов скорость выделения $H_2$ быстро уменьшается и затем выделение $H_2$ прекращается. На втором электроде $H_2$ продолжает выделяться, но скорость выделения со временем тоже уменьшается. Cu переходит в р-р, и в конце электролиза оба электрода покрыты тонким несцепляющимся осадком Cu, а р-р приобретает голубую окраску. Объем выделившегося $H_2$ заметно уменьшается с увеличением частоты переменного тока и конц-ии электролита и растет с увеличением плотности тока, т-ры и поверхности электродов. З. Соловьева

**34062. Изучение механизма электролитического получения перхлората. Сугино, Аояги** (Studies on the mechanism of the electrolytic formation of perchlorate. Sugino Kiichiro, Aoyagi Shigeru), J. Electrochem. Soc., 1956, **103**, № 3, 166—171 (англ.)

См. РЖХим, 1954, 49561.

**34063. Исследование электролиза расплавов солей титана. Оката, Каване, Такахаси, Танно, Кубо** (チタニウム熔融鹽電解に關する研究. 岡田辰三,河根誠, 高橋滿直, 端野朝康, 久保修治), 京都大學工學研究所彙報, Кёто дайгаку когаку кэнкюсё ихо, Bull. Engng Res. Inst. Kyoto Univ., 1955, 8, Sept., 47—48 (япон.)

При электролизе расплава $TiCl_3$ получен порошкообразный Ti более высокой чистоты, чем Ti, полученный другими методами (за исключением примеси кислорода, причины появления которого изучаются). Л. Левин

**34064. Полярография и кинетика реакций. I. Полярографическое и полярометрическое изучение течения реакций в растворе. Берг** (Polarographie und Reaktionskinetik. I. Polarographische und polarometrische Messung des Reaktionsablaufes in Lösung. Berg Hermann), Chem. Technik, 1956, **8**, № 1, 5—21 (нем.)

Обзор. Найдено, что в случае гомог., микрогетерог. и гетерог. р-ций (обратимых и необратимых) в р-ре $E_{1/2}$ волн сходных деполяризаторов находятся в линейной зависимости от логарифма констант скорости хим. р-ций этих деполяризаторов с другими в-вами. Показано, что эта линейная зависимость вытекает из модифицированных ур-ний Димрота (Dimroth O., Angew. Chem., 1933, 46, 571) и Гамметта. С. Майрановский

**34065. Полярография азотистой кислоты в небуферных растворах. Машек** (Polarografie kyseliny dusité v nepufrovaném prostředí. Mašek Jiří), Chem. listy, 1956, **50**, № 4, 523—533 (чеш.); Сб. чехосл. хим. работ, 1956, **21**, № 5, 1214—1226 (нем.; рез. русс.)

Если р-р $NaNO_2$, содержащий $La^{3+}$ или $UO_2^{2+}$, подкислять сильной к-той (HCl), то на полярограмме наряду с волной $NO_2^-$ появляется еще одна волна с $E_{1/2} = -1{,}0$ *в* (норм. к. э.). С ростом конц-ии $H^+$ эта волна растет так, что сумма двух волн остается постоянной, однако новая волна не достигает высоты суммы двух волн. Эта волна возникает и в отсутствие $La^{3+}$ или $UO_2^{2+}$. При предположении, что эта волна соответствует восстановлению $HNO_2$, вычислены предельные токи ($i_d$). При выводе ур-ния для формы полярографич. кривых слабых к-т в небуферных средах предположено также, что расходование $H^+$-ионов покрывается свободными ионами $H_3O^+$ и что скорость установления ионных равновесий намного превышает скорости диффузии. Правильность этих предположений доказана на примере восстановления $HJO_3$. Вычисления основаны на стехиометрии р-ций восстановления равновесных конц-ий $HNO_2$, диффундирующих из объема р-ра, и $HNO_2$, возникающей путем рекомбинации, при учете скоростей диффузии $HNO_2$, $NO_2^-$ и $H^+$. Титрованием соляной к-той определена константа диссоциации $HNO_2$ ($4{,}08 \cdot 10^{-4}$). Сравнив высоты волн $H^+$ и $NO_2^-$ в кислом р-ре и использовав известные коэфф. диффузии ионов $H^+$ $NO_2^-$, автор нашел для новой волны $n = 4$. Согласие теории с экспериментом подтверждает, по мнению автора, предположение о том, что первая волна соответствует восстановлению $HNO_2$ до гидроксиламина. При добавлении $NaNO_2$ к р-ру HCl возникает волна $HNO_2$, которая растет с ростом конц-ии $NaNO_2$, причем сумма высот волн $HNO_2$ и $H^+$ падает. При дальнейшем увеличении конц-ии $NaNO_2$ (после того, как обе волны почти совпадают) результирующая волна продолжает снижаться. Показано, что если $H^+$-ионы присутствуют в избытке, то первая волна соответствует восстановлению $HNO_2$ как диффундирующей из объема р-ра, так и рекомбинирующей на поверхности электрода. Вторая волна снижается вследствие неравенства расхода электронов и протонов в р-ции ($NO_2^- + 4e + 6H^+ \rightarrow NH_2OH \cdot H^+ + H_2O$). При избытке $NO_2^-$ $i_d$ определяется диффузией $H^+$-ионов. Волна снижается с ростом конц-ии $NO_2^-$ вследствие снижения конц-ии $H^+$-ионов в объеме р-ра. При большом избытке $NO_2^-$ часть молекул $HNO_2$, диффундирующих из объема р-ра, играет роль доноров протонов для восстановления других молекул $HNO_2$. См. также РЖХим, 1955, 18414. С. Жданов

**34066. Полярография азотистой кислоты в буферных растворах. Машек** (Polarografie kyseliny dusité v pufrovaném prostředi. Mašek J.), Chem. listy, 1956, **50**, № 4, 651—653 (чеш.); Сб. чехосл. хим. работ, 1956, **21**, № 5, 1347—1349 (нем.; рез. русс.)

В буферных р-рах наблюдается одна диффузионная волна $HNO_2$ той же высоты, что и в небуферных р-рах (см. пред. реф.), соответствующая восстановлению $HNO_2$ до гидроксиламина. Эта волна в буферных р-рах менее крутая, несимметричная и имеет плохо выраженную площадку $i_d$; измерение $i_d$ еще больше затрудняется с ростом валентности анионов и катионов фона, конц-ии буферной смеси и ионной силы р-ра. Во всех буферных р-рах при pH ~ 4 наблюдается еще одна волна с $E_{1/2} = -1{,}6$ *в* (норм. к. э.), которая, судя по высоте, соответствует восстановлению гидроксиламина

до $NH_3$. В более кислых р-рах эта волна маскируется волной $H^+$-ионов, а в менее кислых сливается с первой волной, которая сдвигается на —180 *мв* на 1 ед. pH в кислой области (где $n = 4$), и на —120 *мв* на 1 ед. pH в менее кислой области (где $n = 6$). При pH > 6 волна $HNO_2$ снижается по форме кривой диссоциации. Из волн $HNO_2$ в хорошо забуференных фосфатных р-рах вычислена константа скорости рекомбинации $H^+ + NO_2^- \rightarrow HNO_2$ $K_p \approx 7{,}7 \cdot 10^9$ *моль*$^{-1}$ *л сек*$^{-1}$. Автор считает, что механизм восстановления $HNO_2$ в буферных р-рах более сложен, чем в небуферных. Волна $NO_2^-$ в небуферных р-рах, содержащих $La^{3+}$, в 1,5 раза выше волны $HNO_2$ и, следовательно, соответствует восстановлению $NO_2^-$ до $NH_3$, что обусловлено буферными свойствами р-ра $La^{3+}$. P. Žuman

**34067. Действие поверхностноактивных веществ на электродные процессы в осциллографической полярографии. Имаи, Тяки** (Effect of surface active reagents on electrode process in oscillographic polarography. Imai Hideo, Chaki Shōkichi), Bull. Chem. Soc. Japan, 1956, **29**, № 4, 498—501 (англ.)

С помощью осциллографич. полярографа получены катодные и анодные осциллограммы ($i$, $E$) для ионов $Tl^+$, $Cd^{2+}$ и $Zn^{2+}$ ($5 \cdot 10^{-4}$ *M*) в присутствии в качестве фона 1 *моль/л* KBr, KCl, $KNO_3$ или $Na_2SO_4$ на капельном Hg-электроде при скорости изменения наложенного напряжения 40 *в/сек*. Установлено, что катодный и анодный ток пика ($i_p$) повышается в зависимости от природы аниона фона в последовательности $SO_4^{2-}$, $NO_3^-$, $Cl^-$, $Br^-$, причем каталитич. действие (КД) анионов более резко выражено для $Tl^+$ и $Cd^{2+}$ (потенциалы разряда которых менее отрицательны), чем для $Zn^{2+}$. КД объясняется влиянием адсорбированного на Hg слоя анионов, в различной степени ускоряющих электродную р-цию. Введение желатины (I) и метилцеллюлозы (II) (0,002—0,01%) приводит к некоторому уменьшению катодного и анодного $i_p$ и подавлению КД анионов, что объясняется авторами заменой адсорбированных на Hg ионов на I или II. В случае $Cd^{2+}$ и $Zn^{2+}$ в присутствии I и II отмечается некоторое смещение потенциала катодного пика $E_p$ в отрицательную сторону и потенциала анодного пика в положительную сторону. В случае $Tl^+$ наблюдается лишь небольшое увеличение разности $(E_p - E_{p\,1/2})$ ($E_{p\,1/2}$ — потенциал полупика) при более высоких содержаниях I и II. Авторы приходят к выводу, что скорость разряда не только поливалентных, но и одновалентных катионов ($Tl^+$) зависит от КД анионов и тормозящего действия поверхностноактивных в-в. М. Лошкарев

**34068. Некоторые замечания по поводу работ И. И. Цапив по осциллографической полярографии. Зотов Ю. А.**, Ж. аналит. химии, 1956, **11**, № 6, 756—757

Дискуссионная статья (см. РЖХим, 1955, 51602; 1956, 74545).

**34069. Полярографическое исследование фосфорорганических соединений. Сайкина М. К.**, Уч. зап. Казанск. ун-та, 1956, **116**, № 5, 121—126

Изучено полярографич. поведение спиртоводн. (40%) р-ров метилового эфира метилфосфиновой к-ты (I), этилового эфира этилфосфиновой к-ты, пропилового эфира пропилфосфиновой к-ты, метилового эфира бутилфосфиновой к-ты, пропиленового эфира пропиленфосфиновой к-ты, *н*-амилового эфира амилфосфиновой к-ты, дифенилметилфосфиновой к-ты (II), триэтилового эфира фосфонуксусной к-ты, триэтилового эфира метилфосфонуксусной к-ты, триэтилового эфира диметилфосфонуксусной к-ты, фосфонацетона, метилфосфонацетона, диметилфосфонацетона, этилового эфира фосфорной к-ты, этилового эфира изопропилфосфорной к-ты, *н*-пропилового эфира фосфорной к-ты, хлорангидрида ди-(диметил)-аминофосфорной к-ты (III), пирофоса (IV), дитиофоса (V), октаметила (VI) и тиофоса (VII) на фоне 0,5 или 1,0 н. LiCl. $E_{1/2}$ исследованных в-в зависят от их конц-ии и очень незначительно от природы органич. радикалов. $i_d$ эфиров фосфиновых к-т зависит от природы органич. радикалов, причем максим. значение $i_d$ наблюдается у I. $i_d$ эфиров фосфиновых к-т не строго линейно (при большом содержании эфира) возрастает с увеличением конц-ии. $i_d$ II—VI пропорциональны конц-ии. Методом полярографич. кулонометрии определено $n = 2{,}33$ для II и $n = 1$ для I. Рассмотрена возможность использования полярографич. метода для изучения кетоенольного равновесия. Н. Малюгина

**34070. О стационарных концентрациях окиси азота в разряде. I. Опыты в широком сосуде с воздухом. Еремин Е. Н., Мальцев А. Н.**, Ж. физ. химии, 1956, **30**, № 7, 1615—1622

Изучена зависимость стационарных кон-ций NO $(\%\ NO)_\infty$ при синтезе NO из воздуха в электрич. разряде от силы тока $i$ при давл. $p$ 50, 100, 200 и 300 *мм* рт. ст. в циркуляционной установке. При низком $p$ $(\%\ NO)_\infty$ растет по мере увеличения $i$, стремясь к пределу, равному $\sim 5{,}5\%$ NO по объему и, по-видимому, не зависящему от $p$. При более высоких $p$ (200—300 *мм* рт. ст.) $(\%\ NO)_\infty$ проходит через максимум, высота которого почти равна предельному значению $(\%\ NO)_\infty$ при низких $p$. Зависимость $(\%\ NO)_\infty$ от произведения $ip$ выражается для всех $p$ одной и той же кривой, эмпирич. ур-ние которой: $(\%\ NO)_\infty = a\,(ip) / [1 + b\,(ip)^2]^{1/2}$ (несколько отступают от этой кривой стационарные конц-ии NO, полученные при $p$ 200—300 *мм* рт. ст. и $i > 50$—100 *ма*). Истолковывая физ. смысл произведения $ip$ как величины, пропорциональной $\sqrt{[\bar{e}]}$, авторы получают ур-ние: $(\%\ NO)_\infty = a[\bar{e}]^{1/2} / (1 + b\,[\bar{e}])^{1/2}$, где $[\bar{e}]$ — конц-ия электронов, усредненная по поперечному сечению разряда. К такой функциональной зависимости $(\%\ NO)_\infty$ от $[\bar{e}]$ приводит лишь схема механизма р-ции образования NO, включающая ступенчатую диссоциацию азота на атомы и образование NO путем взаимодействия атома N с $O_2$ и при рекомбинации атома N и O. Относительно прохождения кривой $[(\%\ No)_\infty, ip]$ через максимум высказано предположение, что снижение конц-ии NO связано с повышенной т-рой газа при больших $p$ и $i$. См. также РЖХим, 1957, 29885. Ю. Емельянов

**34071. Изучение коэффициентов ионизации и электрического пробоя в водороде. Хопвуд, Пикок, Уилкс** (A study of ionization coefficients and electrical breakdown in hydrogen. Hopwood W., Peacock N. J., Wilkes A.), Proc. Roy. Soc., 1956, **A235**, № 1202, 334—348 (англ.)

См. РЖФиз, 1957, 9830.

**34072. 12 лекций по курсу «Введение в методику физических экспериментов». Часть 10. Исследование электролитов. Оцука, Йосимото** (物理實驗入門 12 講. その 10. 電解質を. 調べる, 大塚明郎, 吉本普), 科學の實驗, Кагаку-но дзиккэн, Sci. Through. Experim., 1954, **5**, № 10, 56—60 (япон.)

---

**См. также:** Электроосаждение металлов 35031—35033. Коррозия 36482. Полярография 33507, 34144, 34145, 34661, 34662, 34708, 34735, 34743, 34748; 10372—10379Бх. Хим. источники тока 35015, 35017. Электропроводность 33938, 34133, 34135, 34155, 34156. Методика электрохим. измерений 34828—34831. Газовая электрохимия 33523, 34042

## ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ. АДСОРБЦИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ. ИОННЫЙ ОБМЕН

Редактор *Н. А. Фукс*

34073. **Теория поверхностного натяжения твердых тел. I. Применение к металлам. Скапский** (A theory of surface tension of solids. I. Application to metals. Skapski Adam S.), Acta Metallurgica, 1956, **4**, № 6 576—582 (англ.; рез. франц., нем.)

Излагается теория, позволяющая вычислять поверхностное натяжение σ неионных твердых тел (металлов и неметаллов), исходя из расположения соседних атомов, теплоты плавления и σ жидкости при т-ре плавления. Полученные результаты хорошо согласуются с данными Турнбулля (Turnbull D., J. Chem. Phys., 1950, **18**, 768, 769), полученными из наблюдений над охлаждением капелек металлов. На основе изложенной теории вычислены температурные коэфф. σ твердых металлов и результаты сравнены с полученными на основании электронной теории Страттона (РЖХим, 1954, 10254; 1955, 51606); найдено удовлетворительное согласие. Вычислены максим. и миним. значения σ для Au, Ag и Cu и сравнены с данными, полученными по методу вытягивания тонких листков или нитей. Результаты лежат в пределах, предусмотренных теорией. Критически рассмотрены некоторые молчаливые допущения, лежащие в основе теорий. Резюме автора

34074. **Исследование влияния химического строения на адгезию. Кротова Н. А., Кириллова Ю. М., Дерягин Б. В.**, Ж. физ. химии, 1956, **30**, № 9, 1921—1931

С помощью адгезиометра с вращающейся пластинкой по потере потенциальной энергии грузом, отслаивающим пленку, измерена адгезия *A* эфиров целлюлозы, полимеров винилового ряда, каучука и гуттаперчи к поверхности стекла, а также *A* нитроцеллюлозы (I) к различным полимерам. Полученные результаты согласуются с электрич. теорией адгезии (РЖХим, 1955, 13688, 23379). Измеряемые величины *A* сильно зависят от скорости отрыва *V*. Адгезиограммы в координатах (lg *A*, lg *V*) состоят, в первом приближении, из трех прямолинейных отрезков. При малых *V* заряды двойного слоя, образующегося на поверхности раздела, успевают стечь, процесс имеет равновесный характер, *A* невелика и не зависит от *V*. При больших *V* заряды не успевают стечь, и к явлениям адгезии применим закон Пашена. Рассчитанные для этой области величины *A* имеют порядок $10^3$—$10^5$ *эрг/см²*, поверхностные плотности зарядов двойного слоя $\sigma = 10^3$—$10^4$ эл.-ст. ед. на 1 *см²*. В условиях, соответствующих средней части адгезиограммы, заряды стекают вдоль поверхностей со скоростью, лимитирующей работу отрыва, и *A* растет с *V*. Величина σ обусловливается строением двойного слоя. Двойной слой может образоваться в случаях, когда функциональная группа полимера обладает свойствами акцептора или донора электронов или имеет дипольный момент, который может ориентироваться под углом к поверхности. На величину *A* влияет также плотность упаковки функциональных групп полимера на поверхности подкладки. Наиболее высокие значения *A* получены при соединении I и нитрильного каучука, наиболее низкие — для I и полиэтилена. Нанесение на стекло тонких пленок стеарата железа или силиконовых смазок сильно уменьшает *A*, так как вместо групп OH и $H_3O^+$ на поверхности стекла присутствуют группы $CH_3$ или $CH_2$. После спец. очистки стекла в газовом разряде *A* резко повышается. И. Слоним

34075. **К вопросу о существовании переходного слоя на поверхности жидкости. Кизель В. А., Степанов А. Ф.**, Ж. эксперим. и теор. физики, 1956, **31**, № 3, 527—528

В связи с опубликованием работы Сивухина (РЖХим, 1957, 26355) приведены некоторые новые данные, подтверждающие наличие переходного слоя на поверхности жидкости (РЖХим, 1954, 46180; 1956, 35535). Приведены графики зависимости эллиптичности отраженного света от длины волны для этиленгликоля, *м*-ксилола, $CCl_4$, нитробензола, циклогексанола и хлорбензола при падении света под углом Брюстера. Вычисленная и наблюдавшаяся зависимости разности фаз δ между компонентами в отраженном свете от угла падения φ (для *о*-ксилола при 5460 Å) согласуются достаточно хорошо. Контрольные опыты показывают, что возникновение переходного слоя обусловлено не загрязнениями, а структурой поверхности. С. Френкель

34076. **Поверхностное натяжение и плавающие тела. Чейпин** (Surface tension and floating bodies. Chapin E. K.), Amer. J. Phys., 1956, **24**, № 8, 587 (англ.)

Тонкие металлич. пластинки, напр. лист Al толщиной 1 *мм*, могут плавать на поверхности воды и даже нести на себе некоторый груз. При этом часть веса пластинки — тем большая, чем меньше площадь пластинки — уравновешивается поверхностным натяжением жидкости по периметру образующегося на поверхности углубления. При плавлении небольших тел поверхностное натяжение составляет бóльшую часть подъемной силы. И. Слоним

34077. **Равновесие между монослоями и линзами масла на воде. I. Октадеканол и тетрадекановая кислота в масле. Сойер, Фаукс** (Monolayers in equilibrium with lenses of oil on water. I. Octadecanol and tetradecanoic acid in white oil. Sawyer W. M., Fowkes F. M.), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 9, 1235—1239 (англ.)

Измерено межфазное натяжение ( $_{МВ}$) на поверхности раздела масло — вода, образованной линзами (Л) р-ров октадеканола (I) и тетрадекановой к-ты (II) в неполярном масле на поверхности воды, а также поверхностное давление (π) монослоев (МС) тех же в-в на границе вода — воздух и изучены условия, при которых устанавливается равновесие между Л и МС. Показано, что коэфф. растекания $F = \gamma_В - (\gamma_М + \gamma_{МВ})$ во всех случаях имеет отрицательные значения. Равновесие осуществляется только при конц-иях р-ров свыше некоторой крит. величины (для I она составляет 0,14%); ниже нее полярные молекулы не распространяются из Л по поверхности и МС не образуются. При этом у I при равновесии межфазные адсорбционные слои и МС имеют не только одно и то же π, но одну и ту же поверхностную конц-ию, соответствующую наиболее плотной упаковке ~20 Å² на молекулу. У II мол. площадь в межфазном слое составляет ~35—40 Å² и между обоими МС существует постоянная, не зависимая от *c*, разность π в 5,8 *дн/см*. Для определения этой разности использовано ур-ние Ленгмюра, связывающее *F* с размерами Л. Проведено микроскопич. наблюдение изменений формы Л при ее растяжении и образовании монослоя, а также при сокращении Л. А. Таубман

34078. **Новые методы измерения проницаемости для водяного пара тонких пленок на воде и на живой коже. Хеллер, Фрецдорф, Вейтцель** (Neue Methoden zur Messung der Wasserdampfdurchlässigkeit dünner Filme auf Wasser und auf lebender Haut. Heller Siegfried, Fretzdorff Anna-Maria, Weitzel Günther), Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem., 1955, **301**, № 1/2, 17—25 (нем.; рез. англ.)

Для измерения проницаемости для водяного пара пленок на поверхности воды одновременно с измерени-

ем зависимости поверхностного давления $F$ от площади на молекулу $A$ разработан метод, основанный на определении скорости конденсации испаряющейся жидкости на двух зондах. Один из зондов (представляющих собой пластинку Cu-фольги, соединенные с термопарами) располагают над исследуемой поверхностью, а второй — над поверхностью чистой воды. Над зондами находятся камеры с тающим льдом. При конденсации паров на зонде он нагревается, и в установившемся режиме т-ра зонда является функцией скорости испарения. Разность т-р между зондами над свободной и покрытой слоем поверхностью доходит до 3—6° и может служить мерой проницаемости пленки для водяных паров. Показано, что монослои пальмитиновой и стеариновой к-т на 0,01 н. HCl начинают оказывать заметное сопротивление испарению лишь при $A$, соответствующей образованию конденсированного монослоя. Кривые зависимости задержки проницаемости слоя от $A$ идут параллельно кривым $F(A)$. Для измерения скорости испарения воды с кожных покровов накрывают участок кожи колпачком, пропускают сухой воздух и вымораживают уносимую током воздуха влагу в змеевике при —70°. Средняя скорость отдачи воды с чистой кожи человека равна 0,34 γ/*см² сек* и уменьшается при смазывании жирами. И. Слоним

**34079. Кинетическое смачивание при поливе и способ его измерения. Дерягин Б. В., Леви С. М.,** Ж. науч. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1956, **1**, № 5, 354—358

Исследовано влияние поверхностноактивных в-в (ПАВ) на смачивание бумажной подложки фотографич. желатиновой эмульсией в условиях больших скоростей полива ($v$), когда они соизмеримы со скоростью адсорбции ПАВ, вследствие чего смачивание и нанесение слоя эмульсии могут нарушиться. Разработан прибор, моделирующий процесс полива эмульсии на подложку, и определены крит. значения скорости полива ($v(кр)$), когда возникает полное несмачивание и происходит разрыв между жидкостью и подложкой по всей длине их контакта. Установлено, что введение в р-ры желатины ПАВ резко повышает $v(кр)$, причем зависимость $v(кр)$ от конц-ии добавки ($C$) близка к линейной. Эффективность действия ПАВ определяется скоростью их кинетич. адсорбции, чувствительным образом зависит от строения их полярных групп и углеводородных радикалов и в ряду исследованных полиглицеридов алкенилянтарных к-т возрастает с увеличением числа глицериновых остатков в молекуле. Эти значения $v$(кр.) при разных $C$ могут служить характеристикой смачивающих добавок. Показано, что смачиватели обладают также антикометными свойствами, причем между последними и кинетич. адсорбцией не наблюдается прямой связи.
А. Таубман

**34080. Теория физической адсорбции газов по Ленгмюру. Шай** (Theorie de l'adsorption physique des gaz du type Langmuir. Schay Géza), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1956, **53**, № 9, 691—696 (франц.)

В отличие от существующих теорий адсорбции, в которых принимается, что ур-ние изотермы Ленгмюра может быть получено только для случая локализованной адсорбции молекул (М) газа на дискретных адсорбционных центрах при полном отсутствии взаимодействия адсорбированых М, ур-ние Ленгмюра выведено методами статистич. термодинамики. При этом автор исходит из предположений о полной энергетич. гомогенности поверхности адсорбента и полной подвижности М в монослое, уподобляемом двумерному газу, каждая М которого занимает некоторую эффективную поверхность β, не доступную для других М. Теория может быть обобщена на случай адсорбции смеси газов; выведенные автором в предположении о неодинаковости β у компонентов ур-ния изотерм адсорбции компонентов бинарной смеси хорошо, а для смесей лучше, чем известные ур-ния Маркгема-Бентона (получающиеся из первых в случае $\beta_1 = \beta_2$), согласуются с полученными автором эксперим. данными по адсорбции $CO_2$, $C_2H_4$ и их смесей при 20° на активированном $ZnCl_2$ угле с уд. поверхностью 800—900 *м²/г*. Допущение $\beta_1 \neq \beta_2$ позволяет удовлетворительно объяснить неодинаковую предельную адсорбцию различных газов на одном и том же адсорбенте, что трудно объяснить в обычной теории физ. адсорбции по Ленгмюру. З. Высоцкий

**34081. Механизм хемосорбции на металлах. Эрлик** (The mechanism of chemisorption on metals. Ehrlich Gert), Phys. and Chem. Solids, 1956, **1**, № 1-2, 3—13 (англ.)

Анализом литературных и собственных эксперим. данных по хемосорбции (ХС) 2-атомных молекул на чистых металлич. поверхностях показано, что физ. адсорбция молекул (кроме $H_2$) предшествует их ХС, и с помощью метода переходного состояния развита соответствующая теория кинетики ХС на однородной и неоднородной поверхностях. Рассмотрены случаи, когда скорость ХС лимитируется: 1) диффузией физически адсорбированных молекул к адсорбционным центрам и 2) процессом перехода молекул из физ. в хим. адсорбированное состояние на этих центрах. Сравнением с опытными данными показано, что скорость ХС $N_2$ на W в начальной стадии лимитируется поверхностной диффузией, причем ХС происходит преимущественно на неоднородностях атомных размеров. См. также РЖХим, 1956, 3569, 28665, 71333; 1957, 14941, 30175. З. Высоцкий

**34082. Адсорбция и поверхностная диффузия *н*-бутана на саже сферон 6 (2700°). Росс, Гуд** (Adsorption and surface diffusion of *n*-butane on spheron 6 (2700°) carbon black. Ross John W., Good Robert J.), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 9, 1167—1171 (англ.)

При 30,0 и 41,7° и давл. 0—60 *мм* рт. ст. сняты изотермы адсорбции (А) *н*-$C_4H_{10}$ на каналовой саже сферон 6 (I), прокаленной в течение 2 час. при 2700°. Методом продувания *н*-$C_4H_{10}$ через спрессованную диафрагму из I измерены коэфф. $D_s$ поверхностной диффузии (ПД). Сравнение теоретически вычисленных и определенных по изотермам энтропий А для моделей подвижной и локализованной А не дает однозначных указаний на правильность той или другой модели, но измерения $D_s$ показывают, что ПД здесь очень затруднена. Показано, что энергия активации ПД ($E$) возрастает с увеличением степени заполнения θ одновременно с возрастанием $D_s$, что нельзя объяснить неоднородностью поверхности, так как I весьма однородна. Авторы приходят к выводу, что в данном случае с ростом θ в результате усиливающегося взаимодействия адсорбированных молекул может увеличиваться энтропия активации ПД, перекрывая влияние увеличения $E$. З. Высоцкий

**34083. Некоторые данные по адсорбции на ацетиленовой саже. Кац** (Some adsorption data on acetylene black. Katz Max J.), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 9, 1338—1339 (англ.)

Влияние степени графитизации ацетиленовой сажи (АС) при т-рах до 3000° (АС-3000°) на адсорбционные свойства и строение поверхности АС изучено электронномикроскопически, рентгенографически, снятием изотерм адсорбции $N_2$ и вычислением уд. поверхности $S$ по БЭТ, а также измерением теплот $q$ адсорбции $N_2$ при 78° К на исходной АС и АС 3000°. У исходной АС $S = 58$ *м²/г*, у АС-1000° $S = 65$ *м²/г* и затем вновь уменьшается до 40 *м²/г* у АС-3000° вследствие уменьшения

микрошероховатости поверхности. В интервале степеней покрытия θ 0—0,9 $q \approx 2,5—3$ *ккал/моль* и (особенно у исходной АС) почти не зависит от θ, что свидетельствует об энергетически весьма однородной поверхности АС, которая в случае АС-3000° более однородна, чем у графона; при θ = 1 *q* резко уменьшается. З. Высоцкий

**34084. Теплота адсорбции паров гексана на сажах. Термодинамика и адсорбционные силы. Авгуль Н. Н., Березин Г. И., Киселев А. В., Лыгина И. А.**, Ж. физ. химии, 1956, **30**, № 9, 2106—2121

При помощи автоматич. записывающего калориметра с постоянным теплообменом и адсорбционной установки с вакуумной капиллярной микробюреткой определены дифференциальные теплоты *q* и изотермы адсорбции паров *н*-гексана (I) на исходном окисленном и графитированном образцах канальной сажи. Графитированная сажа (ГС) получена из исходной прогреванием при 1700° в токе $H_2$. Графитирование снижает уд. поверхность сажи с 108 до 92 *м²/г* и повышает адсорбцию и *q* I. Абс. изотерма адсорбции I на ГС описывается в разных интервалах относительного давления ур-ниями Ленгмюра, БЭТ и Хелси. Величина площади в 51,5А², занимаемой молекулой I на поверхности графита, указывает на плоскую ориентацию молекул. Постоянство *q* на ГС при заполнении первого слоя указывает на однородность поверхности. Исследована зависимость свободной и полной энергии и энтропии адсорбции паров от заполнения поверхности; определены также соответствующие стандартные величины для адсорбции и смачивания. Произведен теоретич. расчет энергии дисперсионного взаимодействия молекулы I с графитом. Показано, что эта энергия для *н*-алкана и графита является линейной функцией числа атомов углерода в молекуле алкана. Хорошее согласие теор. рассчитанной энергии адсорбции I (12 *ккал/моль*) с величиной, определенной калориметрически (11,8 *ккал/моль*), доказывает дисперсионный характер взаимодействия I с поверхностью графита. А. Клячко

**34085. Свободная энергия погружения прессованных порошков в различные жидкости. I. Графитовые порошки. Крейг, Ван-Ворис, Бартелл** (Free energy of immersion of compressed powders with different liquids. I. Graphite powders. Craig R. G., Van Voorhis J. J., Bartell F. E.), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 9, 1225—1230 (англ.)

При 26° сняты изотермы адсорбции (ИА) паров $C_6H_5CH_3$, $CCl_4$, *н*-$C_7H_{16}$, циклогексана и *н*-$C_3H_7OH$ на нескольких образцах порошкообразного графита (I) с уд. поверхностями *S* от 136 до 472 *м²/г*, спрессованного при давл. до ~2500 *атм* в пористые таблетки (ПТ), обладающие свойствами обычного капиллярно-пористого тела с жестким скелетом (до $P/P_S \approx 0,5$ ПТ очень мало набухают). По ИА для ПТ и адсорбционному ур-нию Гиббса методом, применявшимся ранее при исследовании силикагеля (Dobay D. G. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1951, **73**, 308), вычислены свободные энергии погружения φ на единицу поверхности ПТ для всех примененных жидкостей. Показано, что φ не зависит от *S*, размеров частиц I и давления прессования. Для неполярных жидкостей обработка I горячей HCl с последующим прогревом при 1000° в вакууме не изменяет φ, но в случае *н*-$C_3H_7OH$ φ на обработанном образце выше, чем на исходном, т. е. φ зависит от состояния поверхности (наличия поверхностных окислов на I). По изотермам вычислены *S* и средние радиусы пор для всех ПТ, а по кажущейся и истинной плотностям — их суммарная пористость. Из $S_{N_2}$ по БЭТ и ИА паров указанных в начале реферата в-в вычислены молекулярные площадки, равные соответственно 47, 47, 62, 52 и 37 А². По ур-нию БЭТ вычислены теплоты адсорбции в первом слое (11,8—15,4 *ккал/моль*). На основании вычисленных стандартных свободных энергий адсорбции высказаны предположения об ориентации молекул на поверхности графита. З. Высоцкий

**34086. Адсорбция газов и паров на стеклянных шариках. II. Двумерная конденсация кислорода. Шерешевский, Уир** (Adsorption of gases and vapors on glass spheres. II. Two-dimensional condensation of oxygen. Shereshefsky J. L., Weir C. E.), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 9, 1162—1164 (англ.)

На травленных хромовой и азотной к-тами стеклянных шариках (СШ) диам. ~3 *мм*, истинная поверхность которых в 54,5 раза превосходила геометрическую, при т-ре жидкого воздуха и —78° и давлениях $P \leqslant 1,4 \cdot 10^{-3}$ *см* рт. ст. сняты изотермы адсорбции $O_2$ для различных упаковок СШ с числом контактов в среднем 8,0—9,3 на 1 СШ. При т-ре жидкого воздуха после начального линейного участка изотермы наблюдается резкое падение *P* и увеличение адсорбции (А), объясняемое, как и в случае $N_2$ (часть I, J. Amer. Chem. Soc., 1936, **58**, 2022), двумерной конденсацией (ДК) $O_2$ из лабильной пересыщ. адсорбционной фазы, в которой А подчиняется закону Генри. Медленная А после скачка *P* описывается ур-нием $\ln(P/P_0) = -kt$, где *P* — давление в момент времени *t*, а $P_0$ — начальное *P* при $t = 0$; константа скорости *k* одинакова для $N_2$ и $O_2$. При —78° ДК $O_2$ на СШ не наблюдается. Показано, что между величиной А, давлением, отвечающим ДК, и числом контактов существует соответствие, связанное, по мнению авторов, с повышенной активностью поверхности СШ в точках контакта. З. Высоцкий

**34087. Активированная адсорбция кислорода на стекле. Шерешевский, Расселл** (Activated adsorption of oxygen on glass. Shereshefsky J. L., Russell E. R.), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 9, 1164—1166 (англ.)

В интервале 0°—300° и при постоянных давлениях *P* 0,25, 0,5 и 0,75 *атм* исследована кинетика активированной адсорбции (АА) $O_2$ на стеклянных шариках, подчиняющаяся ур-нию Еловича. Скорость АА с т-рой растет до 155°, а затем убывает, что указывает на 2 типа АА в изученном интервале т-р. Вычисленные по температурной зависимости скорости АА теплоты *E* активации до 155° изменяются (в зависимости от *P* и степени заполнения θ поверхности шариков) от 2800 до 5000, а выше 155° от 3700 до 9200 *кал/моль*; в каждом интервале т-р *E* с ростом θ увеличивается. Теплоты адсорбции в обоих интервалах т-р различаются меньше и равны 1230—2500 *кал/моль*, уменьшаясь с ростом θ. З. Высоцкий

**34088. Диэлектрические свойства паров, адсорбированных на силикагеле. II. Диэлектрическая дисперсия адсорбированной воды. Камиёси, Одакэ** (Dielectric properties of vapors adsorbed on silica gel. II. Dielectric dispersion of adsorbed water vapor. Kamiyoshi Kan-ichi, Odake Takeshi), Sci. Repts Res. Insts Tohoku Univ., 1953, **A5**, № 3, 271—277 (англ.)

При 15, 30, 45 и 60° в интервале 0,1—15 *кгц* измерена диэлектрич. проницаемость ε для различных степеней покрытия силикагеля (СГ) адсорбированной $H_2O$. Полученные результаты хорошо описываются ф-лой $f = a \exp(E/kT + bW)$, где *f* — резонансная частота в *гц*, *W* — адсорбированное кол-во $H_2O$ в вес. %, *a*, *b* и *E* — константы. В связи с тем, что высота максимума на кривых (ε″, *f*) (ε″ — мнимая часть ε) с ростом т-ры не уменьшается, а увеличивается, сделан вывод, что в данном случае дисперсия обусловлена не

дебаевской ориентацией диполей, а (по Вагнеру) разнотипной проводимостью в сложной системе, состоящей из в-ва СГ, воздушного пространства в порах и пленки адсорбированной $H_2O$. Поэтому $E$ (8000 *кал/моль*) рассматривается как энергия активации процесса миграции иона по поверхности СГ; теплота адсорбции $H_2O$ в монослое, вычисленная по эксперим. данным с помощью ур-ния Хюттига, равна 12 000 *кал/моль*. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1954, 30399. З. Высоцкий

**34089. Определение адсорбированной силикагелем влаги по температурным кривым высыхания тонких образцов. Казанский М. Ф.** (Визначення адсорбованої вологи силікагелю з температурних кривих сушіння тонких зразків. Казанський М. Ф.). Наук. зап. Київськ. держ. пед. ін-т, 1956, **19**, 155—170 (укр.)

С помощью самозаписывающей установки, позволяющей одновременно определять кривую высыхания (изменения веса образца) и кривые изменения т-ры образца (КТО) и окружающего образец воздуха, в интервале 25—100° исследована кинетика высыхания тонкого слоя (2 *мм*) увлажненного дистилл. водой мелкопористого (радиус пор $< 20$А) силикагеля (СГ) с зернами 0,5—0,75 *мм*. На КТО обнаружены: период постоянной т-ры (44,8°) и 4 крит. точки, в которых наблюдаются резкие изломы КТО — при 44,8; 55,2; 57,5 и 62,3°. На измеренной для сравнения аналогичной кривой увлажненного кварцевого песка такого же зернения найдено только 2 крит. точки: при 44,8 и 62,5°. Сравнение КТО с изотермами адсорбции $CH_3OH$ и $H_2O$ на СГ и с данными для высыхания песка показывает, что в течение периода постоянной т-ры увлажненный СГ теряет свободную влагу капиллярного и фуникулярного состояний из пространства между зернами; от 1 до 2 крит. точки испаряется свободная влага пендулярного состояния; от 2 до 3 — уходит влага, сконденсированная в порах СГ; от 3 до 4 — влага из адсорбированного полислоя, а после 4 — из монослоя. Кривые зависимости влажности в точках 1—4 от т-ры подтверждают эти выводы. З. Высоцкий

**34090. Адсорбция органических молекул на поверхности кварца, направляемая структурой поверхности. Зейферт** (Strukturgelenkte Adsorption organischer Moleküle auf Quarzoberflächen. Seifert H.), Z. Elektrochem., 1956, **60**, № 8, 848—854 (нем.)

Изучено явление эпитаксии (ориентированной кристаллизации одного в-ва на поверхности кристаллов других в-в). При возгонке в вакууме ($10^{-2}$—$10^{-3}$ *мм* рт. ст.) лейцина, оксипролина и других аминокислот и некоторых полипептидов на поверхности кварца образуются ориентированные кристаллы. Ориентация установлена микроскопич. рентгеновским и электронно-диффракционным методами. Этими же методами, а также с помощью хроматографии на бумаге показано, что при сублимации не происходит хим. изменения аминокислот. Эпитаксия избирательна — ряд аминокислот не образует ориентированных отложений на кварце. Отложения на *R*- и *L*-кварце одинаковы; на кристаллах $AlPO_4$, изоструктурных с кварцем, эпитаксия не наблюдается. По-видимому, для ориентированной адсорбции имеет значение электронная структура поверхности сорбента и геометрия поверхностного поля. Возможна ориентированная адсорбция и из р-ров. Обсуждается значение ориентированной адсорбции аминокислот на частицах кварца для этиологии силикоза. И. Слоним

**34091. Исследование структуры активного угля и угля из сахара путем сравнения вычисленных и экспериментальных кривых радиального распределения атомов. Рихтер, Брейтлинг, Херре** (Struktur der Aktivkohle und Zuckerkohle durch Vergleich berechneter und experimenteller Atomverteilung. Richter H., Breitling G., Herre F.), Z. angew. Phys., 1956, 8, № 9, 433—447 **(нем.)**

Описанным ранее (РЖХим, 1956, 9260) методом с применением $CuK_\alpha$- и $MoK_\alpha$-излучений сняты рентгенограммы кристаллич. графита (I), активного (II) и сахарного (III) углей. По кривым рассеяния методом анализа Фурье найдены эксперим. кривые радиального атомного распределения (ЭКАР) для **I—III**, которые сравнивались с аналогичными вычисленными кривыми (ВКАР) для **I** и различных моделей **II** и **III**. Показано, что побочные максимумы на ЭКАР мешают расшифровке, но в случае правильно выбранной модели структуры как главные, так и побочные максимумы ЭКАР и ВКАР должны совпадать и по положению и по высоте. В случае **I** найдено очень хорошее совпадение ЭКАР и ВКАР. Подтверждено пакетное строение **II** с неупорядоченным параллельным расположением слоев решетки **II**; растирание **II** в ступке нарушает структуру отдельных слоев. В случае **III** обнаружены упорядоченные области графитоподобной структуры размером $\sim 7$А. На основании полученных результатов сделан вывод о применимости метода Фурье к анализу кривых рассеяния с последующим сравнением ЭКАР и ВКАР для изучения аморфных и стеклообразных твердых в-в, обладающих дискретными упорядоченными областями и переходными между ними областями с беспорядочным расположением атомов. З. Высоцкий

**34092. Активирование древесных углей газом. Тамару** (Activation process of charcoal by gas. Tamaru Kenzi), Z. phys. Chem. (BRD), 1956, **9**, № 3-4, 239—244 (англ.)

Путем окисления р-ром $K_2Cr_2O_7$ в фосфорной к-те при 100° активированных газом углей (АГУ) изучен механизм процесса активирования. АГУ, особенно первые 20—30%, окисляются значительно быстрее, чем исходные или активированные пропиткой $ZnCl_2$, $Na_2SO_4$ или фосфорной к-той угли (АПУ). Эта легко окисляемая часть углей определяет сорбционные свойства АГУ, обусловленные развитой внешней поверхностью. Сорбционная способность АПУ, определенная по адсорбции паров бензола и метиленового голубого из водн. р-ров, остается неизменной при окислении $K_2Cr_2O_7$ в отличие от АГУ, теряющих при этом свою сорбционную способность. Эти данные указывают на различную структуру АГУ и АПУ. Механизм активирования углей газом рассмотрен с точки зрения различия скорости окисления кристаллитов разных размеров, образующих скелет угля. Ю. Эльтеков

**34093. К вопросу о приготовлении специфических адсорбентов. Высоцкий З. З., Поляков М. В.,** Ж. физ. химии, 1956, **30**, № 8, 1901—1902

Кратко обсужден метод приготовления специфич. адсорбентов (силикагелей) и указано на то, что предложенный в последние годы (РЖХим, 1956, 28675, 32159) механизм формирования микрорельефа поверхности таких адсорбентов не отличается от аналогичного механизма, предложенного ранее М. В. Поляковым (Ж. физ. химии, 1931, **2**, 799; 1933, **4**, 454; 1937, **10**, 100). З. Высоцкий

**34094. Быстрое определение удельной поверхности пылевидных материалов. Долежил** (Rychlé stanovení specifického povrchu mletých materiálu. Doležil Milan), Rudy, 1956, **4**, № 11, 341—344 (чеш.; рез. русс., нем.)

Излагаются основные принципы и дается описание разных методов определения уд. поверхности *s* пылевидных материалов. Приводится сравнение результатов определения *s*, полученных по проточному мето-

ду и по адсорбции газов и органич. молекул. Приводится пример расчета *s* из опытных данных.

Резюме автора

34095. **Хроматография и спектрофотометрия расплавленных солей. Грюн** (Chromatography and spectrophotometry of fused salts. Gruen Dieter M.), Nature, 1956, **178**, № 4543, 1181—1182 (англ.)

Описано хроматографич. разделение катионов $Fe^{3+}$, $Co^{2+}$, $Ni^{2+}$, $Cu^{2+}$ и $UO_2^{2+}$ из р-ров (0,01 *M*) их хлоридов в расплавленной эвтектич. смеси нитратов Li и K (43 мол.% $LiNO_3$; т. пл. 132°) на колонках с $Al_2O_3$ с обогревательной рубашкой, при т-ре 150°. Элюирование производилось тем же расплавом солей с добавкой комплексообразователей: $Cl^-$ или $CN^-$. Столь же успешные результаты получены с расплавом безводн. формиата $NH_4$ (т. пл. 118°). С помощью специально сконструированных приспособлений к бекмановскому спектрофотометру сняты спектры поглощения р-ров перечисленных катионов в расплавленных солях и констатировано наличие в них комплексов.

В. Анохин

34096. **Ионный обмен и ионообменники. Шульц** (Ionenaustausch und Ionenaustauscher. Schultz Otto-Erich), Dtsch. Apoth.-Ztg, 1956, **96**, № 49, 1166—1170 (нем.)

Продолжение обзора (РЖХим, 1957, 598). Применение ионитов в неорганич. хим. анализе. В. А.

34097. **Адсорбция урана глинистыми минералами. Дейви, Скотт** (Adsorption of uranium on clay minerals. Davey P. T., Scott T. R.), Nature, 1956, **178**, № 4543, 1195 (англ.)

При выщелачивании U(6+) из руд серной к-той часть U может сорбироваться на пустой породе. Опыты, проведенные в условиях, близких к производственным, показали, что на образцах монтмориллонита, вермикулита и галлоизита сорбируется всего 0,02 *мг-экв* U на 1 *г* минерала, т. е. намного меньше сорбционной емкости этих минералов по U, измеренной в нитратных и ацетатных р-рах (0,5—0,6 *мг-экв* на 1 *г*). Спец. опыты показали, что как на глинистых минералах, так и на сильнокислотном сульфо-катионите IR-120 из сульфатных р-ров U(6+) сорбируется в значительно меньших кол-вах, чем из нитратных и ацетатных.

В. Анохин

34098. **Изотопный эффект атома $C^{14}$ при ионообменной хроматографии аминокислот. Пиз, Игл** ($C^{14}$ isotope effect on the ion-exchange chromatography of amino acids. Piez K. A., Eagle Harry), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 20, 5284—5287 (англ.)

Произведено дальнейшее изучение изотопного эффекта при хроматографии аминокислот, меченных радиоизотопом $C^{14}$, на колонке с катионитом дауэкс-50 (РЖХим, 1956, 46610). Найдено, что заметное отставание меченых молекул от немеченых (т. е. смещение хроматографич. полосы, определяемой по радиоактивности, относительно полосы, выявляемой окраской нингидрином, и вследствие этого возрастание уд. активности к задней границе полосы) наблюдается у α-аминокислот (глутаминовая к-та и глицин) с изотопом $C^{14}$, находящимся в положениях 1 и 2. Если $C^{14}$ входит в состав второй карбоксильной группы, находящейся в положении 4 (аспарагиновая и глутаминовая к-ты), изотопный эффект сильно ослаблен. Если $C^{14}$ находится вне полярной группы (серин-3-$C^{14}$, валин-4-$C^{14}$), изотопный эффект не наблюдается. Высказано предположение, что причиной явления служит небольшое индуктивное смещение электрона от тяжелого изотопа к легкому, вследствие чего $C^{14}$ оказывается менее электроотрицательным, чем $C^{12}$. Поэтому в положении 2 у α-аминокислот $C^{14}$ обусловливает бо́льшую устойчивость аминогруппы, а в положении 1 — бо́льшую вероятность ионизации карбоксильной группы, результатом чего является меньшая сорбируемость аминокислоты на сильнокислотном катионите. В. Анохин

34099. **Кинетика ионного обмена. Хельферих** (Kinetik des Ionenaustauschs. Helfferich F.), Angew. Chem., 1956, **68**, № 22, 693—698 (нем.; рез. англ., франц.)

Сделаны существенные замечания по теории кинетики ионного обмена. На основе 1-го закона Фика удается построить законченную колич. теорию диффузионной кинетики, согласующуюся с опытом только в случае изотопного обмена. Распространение теории на обмен ионов различной валентности или различной подвижности наталкивается на значительные математич. трудности, связанные главным образом с необходимостью учета возникающих диффузионных потенциалов. При этом влияние коэфф. активности и степени набухания ионита может быть охарактеризовано лишь качественно. Автор дает оценку роли величины коэфф. самодиффузии ионов в построении теории кинетики и анализирует влияние на нее важнейших факторов: валентности и размера обменивающихся ионов, структуры смолы и ионных конц-ий внутри смолы и во внешнем р-ре. В. Анохин

34100. **Экспериментальное исследование ионообменных хроматограмм. Трофимов А. М.** В сб.: Хроматография. Л., ЛГУ, 1956, 15—22

Кратко сообщается о результатах исследований автора по распределению катионов $Ba^{2+}$, $Ca^{2+}$, $Na^+$ и $H^+$ между р-ром и сульфокатионитом в процессе хроматографич. разделения смесей катионов. Кинетика обменной сорбции характеризуется формой выходных кривых; указывается на существование непосредственной зависимости скорости обменного процесса от величины константы равновесия. По мнению автора, это свидетельствует о том, что скорость процесса определяется самой р-цией обмена, а не диффузионными стадиями; подтверждение этому усматривается в малой зависимости скорости от величины зерна катионита (конц-ия р-ров — по 10 *мг-экв* каждого компонента в 1 *л*). Расчет хроматограмм по способу конечных слоев, предложенный Е. Н. Гапоном, автор считает основанным на правильных предпосылках, но с допущением ряда приближений, которые, однако, не облегчают трудностей при практич. осуществлении расчетов.

В. Анохин

34101. **Исследования кинетики ионообменной сорбции. I. Кинетика полного обмена катионов. Чернева Е. П., Некрасов В. В., Туницкий Н. Н.,** Ж. физ. химии, 1956, **30**, № 10, 2185—2189 (рез. англ.)

Теоретически обоснован вывод, что скорость процесса полного перехода ионита из одной ионной формы в другую в начальной стадии характеризуется значением коэфф. диффузии (*D*), заключенным между значениями $D_{10}$ и $D_{20}$ обменивающихся ионов, когда каждый из них находится в микроконцентрации в среде другого иона. Если $D_{10} \approx D_{20}$, то полный обмен может быть с большой точностью описан на основе постоянного значения *D*. По методу, сходному с описанным Бойдом, Адамсоном и Майерсом (Сб.: «Хроматографический метод разделения ионов», ИИЛ, М., 1949, стр. 333—370), экспериментально исследована кинетика замещения катионов $H^+$, $K^+$, $Na^+$ и $Cd^{2+}$ в катионите КУ-2 на радиактивно-меченные катионы $Na^+$, $Rb^+$ и $Cs^+$ и измерены значения *D* в зависимости от катионной формы смолы. Показано, что однозарядный катион в среде многозарядных обладает пониженной подвижностью. Значения *D* 2-зарядных катионов в среде однозарядных оказываются ниже, чем *D* однозарядных катионов. Исследован процесс полного обмена $Na^+$ на $H^+$ и найдено, что он характеризуется

величиной *D*, большей чем при диффузии $Na^+$ в $H^+$-форму катионита. В. Анохин

**34102. О классификации ионитов в свете современной теории обмена ионов. Никольский Б. П.** В сб.: Хроматография. Л., ЛГУ, 1956, 5—15

За основу классификации катионитов и анионитов автор принимает зависимость их обменной емкости от pH или pOH равновесного р-ра, определяемую по кривым потенциометрич. титрования (при постоянном объеме) ионита в р-ре соответствующей соли. Различаются 4 главнейших типа: 1) иониты, проявляющие свойства сильных к-т или оснований (КУ-2, СДВ-2, СДВ-3; 2) иониты со свойствами слабых к-т или оснований (силикагель, некоторые метафенилендиаминовые аниониты, стекло ЭС-1 для стеклянных электродов); 3) смешанный тип со свойствами смеси сильных и слабых к-т или оснований (некоторые сульфофеноловые смолы, катионит СМ-12, анионит ПЭК); 4) иониты с обменной емкостью, непрерывно возрастающей по мере повышения pH (катиониты) или pOH (аниониты) в широком интервале pH (почвы, глины, глауконит). Из общих термодинамич. предпосылок выводится выражение для зависимости между pH, активностью $a_1$ ионов в р-ре и кол-вом $\Gamma_1$ поглощенного сорбентом иона, справедливое для любого механизма сорбции: $pH = \mp (1/z_1) \lg a_1 - \varphi(\Gamma_1)$ (1), где $z_1$ — валентность, $\varphi(\Gamma_1)$ — некоторая функция $\Gamma_1$, знак — относится к катионитам, + к анионитам. Если связи обоих обменивающихся ионов равноценны во всей массе ионита и если коэфф. активности поглощенных ионов не зависят от степени обмена, ур-ние (1) принимает форму закона действия масс. При соблюдении указанных условий можно допустить применение «принципа независимости обмена» *z*-валентного иона с *n* ионами той же валентности, выражаемого ур-нием: $\Gamma_1 = \Gamma [1 + \sum_{i=2}^{n} K_i^z (a_i/a_1)]^{-1}$ (2), где $K_i$ — константы обмена иона 1 с каждым из *n* компонентов, $\Gamma = \sum_{i=1}^{n} \Gamma_i = const$. Эксперим. проверка на примере обмена катионов $Ba^{2+}$ и $Na^+$ на глауконите при разных значениях Г и pH показала, что этот принцип справедлив лишь приближенно. В. Анохин

**34103. Важнейшие свойства смол слабокислотного типа как поперечно связанных полиэлектролитов. Кавабэ, Янагита** (Fundamental properties of weak acid type resins as cross-linked polyelectrolyte. Kawabe Hiroshi, Yanagita Masaya), J. Scient. Res. Inst., 1956, **50**, № 1430—1435, 199—208 (англ.)

Теоретически рассмотрен вопрос о кислотно-щел. равновесии однофункциональной ионообменной смолы слабокислотного типа и выведено ур-ние, связывающее показатель избирательности $pK_s$ с мол. долей катиона $Na^+$ в смоле $X_{Na}$: $pK_s = (pH - pNa) - \lg [X_{Na}/(1 - X_{Na})]$. Здесь $K_s = [Na^+]_r a_{H_s^+} / [R\text{-}H]_r a_{Na_s^+}$ индексы *r* и *s* означают соответственно фазу ионита и фазу внешнего р-ра, *a* — активности, [ ] — моляльности, R-H — водородная форма ионита. Экспериментально исследовано равновесие обмена $Na^+ - H^+$ на амберлите IRC-50 и подтверждено, что величина $pK_s$ заметно меняется с изменением $X_{Na}$. Вместе с тем, в согласии с теорией, величина $pK = pK_s - \lg m_R$, где $m_R$ — моляльность ионизированных активных групп смолы, остается практически постоянной. Вычисленное на основе теории значение pH влажной H-формы смолы, равное 2,3, хорошо согласуется со значением, найденным экспериментально индикаторным методом. Установлено наличие линейной зависимости уд. объема $V_a$ влажной смолы от содержания в ней воды $W_w$: $V_a = V_0 + kW_w$; величина $V_0$, найденная экстраполяцией, хорошо совпадает с уд. объемом сухой H-формы амберлита. В. Анохин

**34104. Об определении обменной емкости сульфо- и карбоксильных катионитов. Ваншейдт А. А., Васильев А. А., Охрименко О. И., Петрова Г. А. В сб.:** Хроматография, Л., ЛГУ, 1956, 51—67

Высказан ряд критич. замечаний о методах определения обменной емкости ионитов по ГОСТ 5695-52 и ТУ МХП 2115-49, отличающихся излишней сложностью и не имеющих достаточно строгих физ.-хим. обоснований. Полную обменную емкость катионитов, обусловленную сильнокислотными группами $SO_3H$, предлагается определять титрованием H-форм катионитов щелочью с метилоранжем в присутствии избытка NaCl. Карбоксильные катиониты рекомендуется титровать с фенолфталеином в присутствии избытка ацетата Na. В. Анохин

**34105. К вопросу об определении емкости катионообменных смол. Бойчинова Е. С., Горштейн А. Е.**, Сб. студ. работ. Ленингр. технол. ин-т им. Ленсовета. Л., 1956, 11—12

Емкость сульфо-катионитов рекомендуется измерять по поглощению ими катиона $Ca^{2+}$ при промывке большим кол-вом 10%-ного р-ра $CaCl_2$. Определение кол-ва поглощенного $Ca^{2+}$ рекомендуется производить весовым способом после сжигания навески ионита. В. Анохин

**34106. Потенциометрический метод определения константы обмена. Парамонова В. И., Никитина Г. П., Васильева З. А.** В сб.: Хроматография. Л., ЛГУ, 1956, 42—51

С помощью стеклянного и Ag-электродов определялись отношения активностей $a(H^+)/a(Ag^+)$ в р-рах $AgNO_3$, приведенных к равновесию с навесками H-форм ряда катионитов. Зная полную емкость катионита (определенную по поглощению $Na^+$) и кол-во сорбированных катионов $Ag^+$ и используя полученные значения $a(H^+)/a(Ag^+)$, можно вычислить константы обмена *K* по ур-нию Б. П. Никольского для этой пары обменивающихся катионов. На сульфо-катионитах вофатит К, МСФ, СБС и вофатит Р значения *K* равны соответственно: 18; 7,54; 2,35 и 4,51. На карбоксильном катионите вофатит С $K = 0{,}4$. Показано, что значения *K* не меняются при изменении ионной силы р-ров в пределах 0,01—0,1. Вопрос о постоянстве отношения коэфф. активности ионов в фазе ионита остался нерешенным. В. Анохин

**34107. Обмен анионов на смоле N. Парамонова В. И., Карпова Р. К.**, В сб.: Хроматография Л., ЛГУ, 1956, 29—42

Выводы прежних работ этой серии (РЖХим, 1955, 13711, 13712) проверены на примерах поглощения анионов $Cl^-$ и $SO_4^{2-}$ анионитом вофатит N, предварительно обработанным 5%-ным р-ром $Na_2CO_3$. Найдено, что кол-во поглощенного $Cl^-$ увеличивается с понижением pH при постоянной конц-ии $Cl^-$, а при постоянном pH — с увеличением конц-ии $Cl^-$. При вытеснении сорбированного $Cl^-$ 0,01 н. р-ром $H_2SO_4$ наблюдается неэквивалентность обмена: $SO_4^{2-}$ поглощается в большем кол-ве, чем вытесняется $Cl^-$.. В то же время взаимный обмен $Cl^-$ и $SO_4^{2-}$ при применении их Na-солей совершается в эквивалентных кол-вах. При одинаковых условиях $SO_4^{2-}$ сорбируется больше, чем $Cl^-$. Ориентировочные опыты подтверждают приложимость к изучаемой системе изотермы Б. П. Никольского. Делается вывод, что законы обмена анионов на анионитах тождественны законам обмена катионов на катионитах. Вофатит N является анионитом слабоосновного типа: поглощение $Cl^-$ становится заметным только при $pH < 5{,}-5{,}5$. При более высоких pH наступает гидролиз по схеме: $RNH_3 + Cl^- + H_2O \rightleftarrows RNH_3OH + HCl$ или $RNH_3^+ + H_2O \rightarrow RNH_2 + H_3O^+$. В. Анохин

**34108. Обмен ионов никеля на сульфокатионитах.** **Матерова Е. А., Эренкранц П. В.** В сб.: Хроматография. Л., ЛГУ, 1956, 67—75

Изучена зависимость поглощения $Ni^{2+}$ от pH на $NH_4^+$-формах катионитов эспатит-1 и СБС из р-ров $NiCl_2$ с добавками HCl или водн. аммиака (пределы изменения pH 1,95—11,22). Найдено, что с увеличением pH сорбция $Ni^{2+}$ проходит через минимум при pH 5—6. Это вызвано, с одной стороны, частичным гидролизом соли с образованием гидроокиси, не участвующей в обмене, а с другой — образованием при высоких pH аммиакатов Ni. Кажущаяся (концентрационная) константа $K$ обмена $Ni^{2+}$ — $NH_4^+$, вычисленная по ур-нию Б. П. Никольского, заметно повышается по мере повышения степени обмена. Внесение поправки на коэфф. активности $\gamma$ (способ внесения поправки и принятые значения $\gamma$ не указаны) приводит вычисленные значения $K$ к постоянству. Выходные кривые поглощения $Ni^{2+}$ на $H^+$- и $NH_4^+$-формах катионитов из 0,1 н. р-ров и обратного вытеснения $Ni^{2+}$ соляной к-той или $NH_4Cl$ той же конц-ии почти взаимно симметричны, но отмечается некоторая заторможенность процесса вытеснения $Ni^{2+}$. В. Анохин

**34109. Избирательный обмен ионов никеля на катионите с карбоксильной функциональной группой.** **Чернобров С. М., Горелик Е. М.** В сб.: Хроматография. Л., ЛГУ, 1956, 75—80

Исследовано поглощение в динамич. условиях катионов $Ni^{2+}$ из разб. р-ров сульфата Ni и из никелевых р-ров, содержащих большое кол-во солей Na, на карбоксильном катионите КМТ-1. Показано, что динамич. емкость лишь на малую величину меньше полной емкости катионита и что емкость по $Ni^{2+}$, в согласии с законом действия масс, снижается в присутствии ионов $Na^+$. Катионит выгоднее применять, в этом случае, в $Na^+$-, а не в $H^+$-форме. Карбоксильные катиониты обладают большей емкостью по $Ni^{2+}$, чем сульфокатиониты. Поглощенные катионы $Ni^{2+}$ извлекаются из катионита КМТ-1 практически полностью. В. Анохин

**34110. Взаимодействие анионитов с азотнокислым серебром.** **Бойчинова Е. С., Береснев В. Н.,** Сб. студ. работ. Ленингр. технол. ин-т им. Ленсовета. Л., 1956, 5—10

В процессе разработки метода хроматографич. разделения анионов галоидов на колонках с амфотерным ионитом ВС, заряженным $Ag^+$, и на колонках с анионитами ТН и ММГ в $NO_3^-$-форме после промывки последних р-рами $AgNO_3$ и аммиаком сделан ряд наблюдений над образованием окрашенных полос галоидных солей Ag. При этом установлено наличие частичного восстановления $Ag^+$ до металла. В отдельных навесках анионитов ТН и ММГ определено кол-во восстановленного Ag при однократной обработке заданным объемом титрованного р-ра $AgNO_3$ с последующей отмывкой аммиаком. На ТН восстановилось 0,35, а на ММГ — 0,230 *мг-экв* на 1 *г* ионита. В. Анохин

**См. также:** Хроматография 34655, 34658, 34679, 34716, 34759, 34761, 34777, 34833—34835. Ионный обмен 34644, 34657. Электрофорез 34656. Тонкие пленки, монослои 33719, 33734, 33736, 33743, 33756, 33797, 34863.

## ХИМИЯ КОЛЛОИДОВ. ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

Редактор *Н. А. Фукс*

**34111. Гидродинамические свойства полиэлектролитов. Часть I. Бромид поли-4-винил-N-*н*-бутилпиридиния. Часть II. Поли-4-винилпиридин.** **Джордан, Матисон, Портер** (Hydrodynamic properties of polyelectrolytes. Part I. Poly-4-vinyl-N-n-butylpyridinium bromide. Part II. Poly-4-vinylpyridine. **Jordan D. O., Mathieson A. R., Porter M. R.**), J. Polymer Sci., 1956, **21**, № 99, 463—472 (англ.; рез. франц., нем.)

*I.* Измерены характеристич. вязкость $[\eta]$, двулучепреломление в потоке и седиментационные коэфф. $s$ бромида поли-4-винил-N-*н*-бутилпиридиния (I) в воде и в водн. р-рах NaCl. Обнаружен эффект старения р-ров I, проявляющийся в постепенном уменьшении уд. вязкости $\eta_{sp}$. Добавление фенола (0,1%) не только не предотвращает этого изменения, но само по себе понижает $\eta$. Зависимость приведенной вязкости $\eta_{sp}/c$ от конц-ии I $c$ характеризуется резким максимумом при $c$ несколько $<0{,}01$ *г*/100 *мл*, более выраженным при малых скоростях сдвига. Добавление NaCl до 0,01 $M$ ликвидирует этот максимум, и зависимость ($\eta_{sp}/c$, $c$ приобретает обычный линейный характер с малым наклоном. $s$ увеличивается при повышении конц-ии NaCl, но почти не зависит от $c$. Показана применимость теории Петерлина при анализе динамооптич. данных для конц. р-ров. Определение мол. веса $M$ путем комбинации $s$ и $[\eta]$ или $[\eta]$ с динамооптич. параметрами (при различных допущениях о форме молекул I) приводит к значениям $M$ $2{,}5 \cdot 10^4$—$12{,}9 \cdot 10^5$. Эти расхождения обусловлены не только полидисперсностью. На основании сравнения с исходным поливинилпиридином в качестве наиболее вероятного значения принимается $M = 9 \cdot 10^5$.

*II.* Аналогичным образом исследованы этанольные р-ры фракций поли-4-винилпиридина (II), полученного полимеризацией в р-ре и в эмульсии. Зависимость $[\eta]$ от $M$ имеет вид $[\eta] = 1{,}51 \cdot 10^{-5} M^{0{,}52}$, что свидетельствует о компактной конфигурации мол. клубков II и позволяет заключить, что этанол является для него термодинамически «плохим» р-рителем. Теория Петерлина хорошо согласуется с данными для угла ориентации $\chi$, но не со значениями двулучепреломления $\Delta n$. Парц. уд. объем II равен 0,685 *см³/г*, в согласии с предположением о компактных клубках. Приведены таблицы гидродинамич. и динамооптич. параметров и мол. весов фракций. Значения $M$ зависят от способа расчета. С. Френкель

**34112. Влияние добавок органических жидкостей на структурно-механические свойства водных растворов олеата натрия.** **Маркина З. Н., Ребиндер П. А.,** Докл. АН СССР, 1956, **109**, № 6, 1156—1159

Солюбилизация органич. жидкостей в водн. р-рах олеата натрия (I) оказывает влияние на мицеллярную структуру образующихся колл. р-ров, что проявляется в резких отличиях их структурно-механич. характеристик от свойств р-ров чистого I. Добавки неполярных жидкостей — октана (II), циклогексана (III) и додекана (IV) — вызывают разжижение системы, сказывающееся в резком понижении наибольшей предельной вязкости ($\eta_0$) и исчезновении аномалий течения. Указанное влияние растет с повышением конц-ии I и сказывается особенно сильно при превышении крит. конц-ии слоеобразования, равной для I 0,3 $M$. При введении II и III соответственно в кол-ве 1,0 и 0,22 моля на 1 моль I $\eta_0$ р-ра, содержащего 0,8 $M$ I, снижается в 180 000 раз. Добавка полярных в-в, напр. октилового спирта (V), к высококонц. р-ру I (0,8 $M$), наоборот, вызывает упрочнение его структуры вплоть до появления предела текучести ($P$ ) и ярко выраженной упругости, причем имеется оптимум конц-ии V, вызывающий максим. изменение структурно-механич. свойств р-ра I, сводящееся к увеличению $\eta_0$ от $10^6$ до $10^9$ *спуаз* и появлению $P_k = 0{,}66$ *дн/см²*. При старении в течение двух суток структура упрочняется. $P_k$ доходит до 1,1 *дн/см²*, модуль упругости $E_2$ возрастает с 245 до 300 *дн/см²*, появляется условно мгновенный модуль $E_1 = 180$ *дн/см²*. Дается предположительное объ-

яснение описанным явлениям, основанное на взаимодействии полярных и неполярных добавок с мицеллами мыла. Б. Шахкельдян

**34113. Развитие кристаллизационных структур и изменение их механической прочности.** **Сегалова Е. Е., Измайлова В. Н., Ребиндер П. А.**, Докл. АН СССР, 1956, 110, № 5, 808—811

Изучена кинетика структурообразования в суспензиях полуводного гипса (I) (30% I + 70% молотого кварцевого песка + вода) путем измерения пластич. прочности *P* по ранее описанному методу (РЖХим, 1956, 71368). Использовались фракции с различной уд. поверхностью ($S = 3060—18\,600$ *см²/г*), полученные измельчением I в вибромельнице. Увеличение *S* ускоряет тепловыделение и нарастание *P*. Независимо от содержания воды в суспензии *P* в функции *S* проходит через максимум при $S = 12\,000$ *см²/г*. Обсуждая зависимость *P* гипсового камня от условий перекристаллизации, авторы указывают, что высокая *P* обусловлена не размерами кристалликов образующегося двуводного гипса, а срастанием их через термодинамически неустойчивые промежуточные искаженные кристаллич. структуры. Последние, обладая повышенной растворимостью, рекристаллизуются при хранении во влажной атмосфере, что нарушает контакты и приводит к росту свободно образованных кристаллов. Этим объясняется резкое и необратимое падение *P* при хранении суспензии с высоким отношением вода — твердое тело во влажном воздухе. При малых отношениях снижение *P* ускоряется при попеременном увлажнении и высушивании. Б. Шахкельдян

**34114. О влиянии сдвига на диэлектрическую проницаемость растворов и электропроводность суспензий. Юнге** (Über den Einfuß der Scherung auf die Dielektrizitätskonstante von Lösungen und die Leitfähigkeit von Suspensionen. Junge H. D.), Plaste und Kautschuk, 1956, 3, № 9, 195—197 (нем.)

Исследовано влияние градиента скорости (ГС) на диэлектрич. проницаемость (ε) р-ров высокомолекулярных в-в и электропроводность (λ) суспензий проводящих частиц в масле. Показано, что для р-ра полярного в-ва (этилцеллюлозы) в неполярном р-рителе (бензоле) с увеличением ГС ε повышается до некоторого предела, определяемого конц-ией р-ра *c*. Это увеличение ε растет с повышением *c* и с понижением т-ры *t*. Для высококонц. р-ров характерна релаксации ε, ускоряющаяся с повышением *t*. Для р-ров ацетатцеллюлозы в малополярном хлороформе установлено, что ε, уменьшающаяся с ростом *t*, линейно увеличивается при повышении ГС. Релаксация в этой системе протекает быстрее. Р-ры неполярного в-ва — полистирола в бензоле, толуоле, хлороформе не обнаруживают изменений под влиянием сдвига. λ суспензий газовой сажи в минер. масле резко уменьшается как при понижении *c*, так и при сдвиге, причем тем резче, чем выше *c*. Аналогично ведет себя ацетиленовая сажа. Основным фактором, от которого зависит изменение ε и λ при сдвиге, является, по мнению автора, изменение в ориентации и в степени агрегаций частиц под влиянием сдвига. Л. Эдельман

**34115. Кривые титрования и связывание ионов белками, нуклеиновыми кислотами и другими макромолекулами со случайным распределением связывающих мест различных типов. Хилл** (Titiration curves and ion binding on proteins, nucleic acids and other mackomolecules with a random distribution of binding sites of several types. Hill Terrell L.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 21, 5527—5529 (англ.)

Обобщая полученные ранее (J. Chem. Phys. 1949, 17, 762) ур-ния мономолекулярной адсорбции газа на гетерог. поверхности, автор выводит общие ур-ния кривых титрования или связывания ионов макромолекулой. Предполагается, что у макромолекулы имеются места связывания ионов (функциональные группы) различных типов, расположенные в определенном 1-, 2- или 3-мерном порядке, причем распределение мест различных типов случайно. При статистич. выводе учитывают взаимодействие между ионом и связывающей группой, а также между соседними ионами и соседними связывающими группами. Рассчитана таблица эффективных диэлектрич. постоянных, позволяющих оценить электростатич. взаимодействие соседних зарядов на поверхности сферы в присутствии электролита. И. Слоним

**34116. Оценка гидрофильных и липофильных свойств поверхностноактивных веществ и масел с помощью титрования водой. Гринуолд, Браун, Файнман** (Determination of the hydrophile-lipophile character of surface active agents and oils by a water titration. Greenwald H. L., Brown G. L., Fineman M. N.), Analyt. Chem., 1956, 28, № 11, 1693—1697 (англ.)

Разработан метод оценки гидрофильных и липофильных свойств поверхностноактивных в-в (ПАВ), определяющихся развитием в структуре их молекул полярных функциональных групп и неполярных углеводородных цепей. Метод заключается в титровании дистилл. водой р-ров ПАВ (преимущественно эмульгаторов) в различных р-рителях (бутиловый спирт, диоксан, бензол, толуол и др., а также их смеси) до возникновения в ранее прозрачном р-ре устойчивой мутности вследствие понижения растворимости и выделения второй фазы. Результаты опыта выражались значением так называемого водного показателя (ВП), равного числу *мл* воды, необходимых для титрования 30 *мл* р-ра, содержащего 1 *г* ПАВ. Показано, что ВП увеличивается по мере возрастания числа полярных групп в молекуле ПАВ (напр. оксиэтиленовых групп в полиоксиэтиленовых эфирах. октилфенола (ПЭО)) и с усилением полярных свойств р-рителя. Так, в р-рах $ПЭО_5$ (индек указывает на число молей окиси этилена, присоединенных к октилфенильному радикалу) в бутиловом спирте, диоксане и в смеси диоксана с 10% толуола ВП равен 132, 43 и 8. Указаны оптимальные условия, необходимые для рационального подбора р-рителей и повышения чувствительности измерений ВП. На ряде р-ров эмульгаторов и ядохимикатов в керосине и толуоле подтверждено правило: чем полярнее эмульгируемое «масло», тем более гидрофильным должен быть эмульгатор для получения наибольшей эффективности эмульгирования этого масла в воде. А. Таубман

**34117. Рассеяние света растворами некоторых алкил-1-сульфатов натрия. Принс, Херманс** (Light-scattering by solutions of some sodium alkyl-1-sulfates. Prins W., Hermans J. J.), Proc. Koninkl. nederl. akad. wet., 1956, B59, № 4, 298—311 (англ.)

Исследовано рассеяние света рядом алкил-1-сульфатов (от $C_8$ до $C_{14}$) в чистой воде и водн. р-рах NaCl. При достаточно тщательной очистке ни один из детергентов не дает асимметрии рассеяния. Анализ рассеяния под углом 90° (теорию см. РЖХим, 1956, 77803) приводит к заключению, что мицеллярный вес *M* возрастает с увеличением конц-ии NaCl, а эффективный заряд *p* мицелл в ~10 раз меньше степени их ассоциации. Никаких других систематич. изменений *p* с изменением конц-ии NaCl не наблюдалось. Отмечено, что поправка на активность мицелл, обусловленная электрич. двойным слоем вокруг них, может играть очень большую роль при оценке *M* и *p* (ср. цит. соч.). Показано, что растворимость поливинилацетата в воде и асимметрия его рассеяния резко увеличиваются в присутствии децил-1-сульфата Na, что обусловлено превращением воды в термодинамически «хороший» р-ритель

и соответственно существенным развертыванием мол. клубков поливинилацетата. Недостаточно очищенные детергенты (в частности при наличии следов соответствующего спирта) наряду с очень большими значениями характеристич. вязкости [η] показывают также значительную асимметрию рассеяния и резкий пик мутности вблизи крит. конц-ии мицеллообразования. У чистых детергентов эти явления не наблюдаются, а [η] значительно ниже и согласуются с данными других авторов. Приведены схема прибора для измерений светорассеяния и определенные на нем константы Рэлея для бензола, толуола, $CS_2$ и воды. Подробно обсуждены методы очистки р-ров от физ. загрязнений. С. Ф.

**34118. «Воскообразная» фаза в мыльных системах Дилатометрическое исследование систем лаурат натрия — вода и лаурат натрия — хлорид натрия — вода. Аггарвал, Санджана, Мак-Бейн** (The «kettle-wax» phase in soap systems: dilatometric study of the systems: sodium laurate — water and sodium laurate-sodium chloride — water. Aggarwal Sundar L., Sanjana N. R., McBain J. W.), J. Appl. Chem., 1956, 6, № 9, 391—399 (англ.)

В развитие прежних работ Мак-Бейна изучены свойства и положение на фазовой диаграмме состояния системы мыло — соль — вода так называемой воскообразной фазы, существующей при т-рах *t*, близких к т-ре кипения этих систем. С помощью дилатометра измерены изменения объема ($\Delta V$) указанных в заголовке систем при повышении *t* в интервале 35—110°. Показано, что кривые ($\Delta V$, *t*) для бинарных систем разного состава имеют изломы, указывающие на существование в разных тепературных областях отдельных фаз — изотропного р-ра, анизотропного жидко-кристаллич. «прозрачного» и «среднего» мыла, коагеля и др. В зависимости от того, нагревается или охлаждается система, наблюдаются различия в положении точек перехода на кривых вследствие малой скорости установления равновесия между разными фазами, существующими в метастабильном состоянии в больших интервалах *t*. Установлено, что тройные системы наряду с кривыми ($\Delta V$, *t*), характерными для бинарных систем, с фазовыми переходами при $t \leqslant 60—70°$ дают кривые с двумя точками перехода между 60 и 100°, причем после второй точки наблюдается более резкое возрастание $\Delta V$. Эта область соответствует существованию особой гомог. воскообразной фазы высокой вязкости, образующейся при 80—100° в тройных системах, содержащих$\geqslant$58% лаурата Na и $\geqslant$4% NaCl. Это определяет положение воскообразной фазы, единственной в области высоких *t*, на фазовой диаграмме. А. Таубман

**34119. Энергетика высокозаряженных сферических мицелл применительно к лаурилсульфату натрия. Овербек, Стигтер** (The energetics of highly charged spherical micelles as applied to sodium lauryl sulphate. Overbeek J. Th. G., Stigter D.), Recueil trav. chim., 1956, 75, № 9—10, 1263—1284 (англ.)

Предложен общий метод расчета электростатич. свободной энергии мицеллообразования $F_e$ для сферич. мицелл с поверхностным двойным слоем типа Гуи, допускающим существование высокого поверхностного заряда. При этом использованы результаты расчетов Хоскина (РЖХим, 1955, 13725) для сферич. частиц с высоким поверхностным потенциалом $\psi_0$ и двойным слоем указанного типа. Предложен метод интерполяции между протабулированными данными Хоскина для $\Phi_0$ в функции $\varkappa a$ ($\varkappa$ — обратная толщина двойного слоя, $a$ — радус частицы, $\Phi_0 = e\psi_0/kT$), являющийся модификацией аналогичной процедуры Стигтера и Майселса (РЖХим, 1955, 42731). Введена поправка, учитывающая различие между размазанным поверхностным зарядом в модельных расчетах и фактическим ансамблем дискретных зарядов. После подстановки $F_{el}$ в ур-ние равновесия мицеллобразования, включающее наряду с $F_{el}$ члены, зависящие от конц-ии свободных ионов и мицелл, может быть рассчитана неэлектростатич. часть свободной энергии мицеллообразования, $F_1$. Этот общий метод применен к оценке эксперим. данных для мицелл лаурилсульфата Na в водн. р-рах NaCl. Показано, что в этой системе $F_1$ почти не зависит от размеров мицелл, и не намного превосходит 1 $kT$ на один атом C цепи. Теория хорошо согласуется со всеми данными, касающимися изменения свободной энергии при переносе алифатич. цепей из воды в неполярное окружение. С. Френкель

**34120. Критические концентрации мицелллообразования в водных растворах калиевых солей алкантрикарбоновых кислот. Синода** (The critical micelle concentrations in aqueous solutions of potassium alkane tricarboxylates. Shinoda Kozo), J. Phys. Chem., 1956, 60, № 10, 1439—1441 (англ.)

Измерены крит. конц-ии мицеллообразования *c* (кр.) в водных р-рах калиевых солей 1,1,2-алкантрикарбоновых к-т общей ф-лы $R_iCH(COOK)CH(COOK)_2$, в которых все полярные группы находятся на одном конце углеводородных цепей, а $R_i = C_6$, $C_{10}$ и $C_{14}$. Полученные значения *c* (кр.) (при 25°) равны соответственно 0,79; 0,095 и 0,012 *моль/л*. Показано, что, как и для других гомологич. рядов, $\lg c\,(кр.) = -Km + const$, где $m$ — число атомов C в цепи; для исследованных в-в $K = 0,52$, что позволило рассчитать *c*(кр.) для гомологов с $R_i = C_8$ и $C_{12}$, а именно: 0,28 и 0,34 *М*. Зависимость ($\lg c$ (кр.), $\lg c'$) ($c'$ — общая конц-ия противоионов) выражается прямой, наклон которой совпадает с найденным ранее в ряду алкилмалонатов К (РЖХим, 1956, 586). Это указывает, по-видимому, на то, что одна карбоксильная группа из трех проникает внутрь мицелл. На основании выведенного ранее (РЖХим, 1955, 9317; 1956, 25346) выражения для *c*(кр.) рассчитаны изменения энергии сцепления и энергии электростатич. взаимодействия молекул при образовании мицелл в хорошем согласии с результатами расчета этих величин по эксперим. данным. А. Таубман

**34121. Исследование взаимодействия алифатических спиртов с ассоциативными коллоидами. VIII. Растворимость деканола-1 в растворах мыла при концентрации, меньшей чем критическая концентрация мицеллообразования. Эквалль, Виттасмяки** (Studies on the interaction of paraffin chain alcohols and association colloids. VIII. The solubility of decanol-1 in soap solutions below the C. M. C. Ekwall Per, Vittasmäki Tuure), Acta chem. scand., 1956, 10, № 7, 1177—1191 (англ.)

Нефелометрич. методом с большой точностью (максим. стандартное отклонение ± 0,005 *мл/л*) измерена растворимость деканола-1 (**I**) в водн. р-рах натриевых мыл (М) каприната (**II**), лаурата (**III**) и миристата (**IV**) при 40° и конц-ии мыл *c* меньше крит. конц-ии мицеллообразования *c*(кр.). С ростом *c* растворимость **I** проходит через небольшой максимум при предельной конц-ии ассоциации (часть **VII**, РЖХим, 1957, 30245), затем снова уменьшается и начинает быстро возрастать при *c*, на ~ 30% меньшей, чем *c*(кр.). Первый максимум растворимости **I** в р-рах **II**, **III** и **IV** наблю-**I** в р-рах **II**, **III** и **IV** начинается при *c* 0,065—0,070; 0,001 *М*. Он связан с образованием небольших агрегатов, состоящих из нескольких ионов М и нескольких молекул **I**. По-видимому, существует по меньший мере два типа таких агрегатов. Быстрый рост растворимости **I** в р-рах **II**, **III** и **IV** начинается при *c* 0,065—0,070; 0,019—0,020 и 0,0045—0,0050 *М*. При этом образуются смешанные мицеллы М с **I**. Сдвиг *c*(кр.) для р-ров М + **I** сравнительно с *c*(кр.) р-ра, содержащего лишь

М, объясняется облегчением ассоциации ионов М из-за уменьшения отталкивания ионных групп. Молярное соотношение I : M в мицеллах при $c > c$(кр.) равно 0,41; 0,39 и 0,33 для II, III и IV. И. Слоним

34122. **О роли физико-химических факторов при взаимодействии частиц пыли с каплями растворов поверхностноактивных веществ. Таубман А. Б., Никитина С. А.**, Докл. АН СССР, 1956, **110**, № 4, 600—602

Исследовано сравнительное (по отношению к действию воды) пылеулавливающее действие (ПУД) р-ров поверхностноактивных в-в (ПАВ-смачиватели ДБ, ОП-7, ОП-10, аэрозоль ОТ и др., изоамиловый спирт) на пылях кварцсодержащих пород, каменного угля и талька. Улавливание частиц витающей пыли осуществлялось падающими в запыленном пространстве каплями, размер и число которых могли быть заданы. ПУД оценивалось нефелометрически по мутности суспензий, образовавшихся из падающих капель. Измерения с водой и р-рами проводились одновременно в одном опыте с каплями одного и того же размера. Таким путем из общего влияния смачивателей была выделена часть, связанная только с их гидрофилизующим действием и не зависящая от увеличения дисперсности капель, также вызываемого адсорбцией. Установлено, что гидрофилизующее действие составляет основную долю (75—90%) общего эффекта влияния смачивателей и специфич. образом зависит от их хим. состава и мол. строения. Вследствие сильно выраженной кинетики формирования адсорбционных слоев ПУД р-ров определяется не статич., а динамич. значениями их поверхностного натяжения. На пылях разного минералогич. состава ПУД р-ров проявляется независимо от смачиваемости пыли в статич. условиях. А. Таубман

34123. **О механизме процесса улавливания частиц пыли водными растворами поверхностноактивных веществ. Таубман А. Б., Никитина С. А.**, Докл. АН СССР, 1956, **110**, № 5, 816—819

Авторы высказывают следующие предположения о механизме взаимодействия пылевых частиц с каплями р-ров. Этот механизм не может быть сведен к обычной картине адсорбции из р-ров на твердой поверхности, а связан с миграцией свободных молекул ПАВ по поверхности без участия р-рителя. Рассмотрены условия ориентации адсорбированных молекул на поверхности частиц и показано, что одни и те же ПАВ могут вызвать как повышение смачивания пыли по сравнению с чистой водой в результате гидрофилизации ее частиц, так и гидрофобизацию и понижение смачиваемости вследствие хемоадсорбционного взаимодействия (так, жирные к-ты и алкилсульфонаты гидрофилизуют кварцевую пыль и, наоборот, гидрофобизуют пыль апатита; кварцевая пыль гидрофобизуется алкиламинами). Гистерезис смачивания, обусловленный неоднородностью поверхности высокодисперсных частиц, приводит к тому, что кратковременное соприкосновение их с каплями воды не завершается захватом. ПАВ, ослабляя гистерезис, создают возможность для капель р-ров улавливать те частицы, которые водой не улавливаются. При гидрофобизации частиц, наоборот, периметр смачивания на их поверхности не образуется и в том случае, когда с чистой водой он мог бы образоваться. Экспериментально воспроизведено явление миграции молекул хемоадсорбирующихся ПАВ по поверхности стекла. А. Таубман

34124. **Конденсация водяного пара на естественном аэрозоле при малых пересыщениях. Виланд** (Die Wasserdampfkondensation an natürlichem Aerosol bei geringen Übersättigungen. Wieland Walter), Z. angew. Math. und Phys., 1956, **7**, № 5, 428—460 (нем.; рез. англ.)

Исследована конденсация водяного пара в атмосфере на естественных ядрах конденсации (ЯК). Атмосферный воздух засасывался в цилиндр с диам. 65 *мм* и высотой 10 *мм*, нагревался и увлажнялся путем подвода тепла к верхней, влажной стенке цилиндра. При этом в ней создавалось пересыщение пара и происходила конденсация на ЯК. Возникавший в цилиндре при нагреве кольцевой вихрь ускорял процессы переноса. Образовавшиеся капли росли и оседали: определялось их число в единице объема. Опыты проводились в открытой гористой местности (Локарно) в различных пунктах при различных направлениях ветра и различной степени загрязненности воздуха, а также в закрытых помещениях. Результаты: активность ЯК растет с увеличением их размеров; вблизи земли естественный аэрозоль всегда содержит достаточно ЯК для образования капель при относительной влажности 100—101%; не представляется возможным отделить те ЯК, которые играют основную роль в процессе образования облаков; ЯК из морской соли могут способствовать конденсации, но не являются необходимыми, так как и без них в воздухе достаточно активных ЯК. В. Дунский

34125. **Свойства туманов, получаемых в лаборатории. Элтон, Бентон, Гриффитс, Чамуффин** (Properties of laboratory-prepared fogs. Elton G. A. H., Benton D. P., Griffiths D. R., Chamuffin R. C.), Research, 1956, **9**, № 11, S40 (англ.)

В куб. цементной камере емк. 950 $м^3$ создавался водн. туман посредством распыления воды сжатым воздухом. Дисперсионный состав тумана определялся по оптич. плотности и при помощи импакторов. Установлено, что оптич. плотность тумана возрастает, т. е. средний размер капель убывает при растворении в воде некоторых примесей (серной кислоты и др.). Вследствие этого туман из р-ра оседает медленнее, чем из чистой воды. По мнению автора, при добавлении примеси понижается упругость пара и изменяется энергия взаимодействия между каплями, т. е. тормозятся как изотермич. перегонка пара, так и коагуляция. В. Дунский

34126. **Исследование распределения частиц по размерам и процесса старения в естественных аэрозолях по измерениям электрических и оптических параметров атмосферы. Юнге** (The size distribution and aging of natural aerosols as determined from electrical and optical data on the atmosphere. Junge Christian), J. Meteorol., 1955, **12**, № 1, 13—25 (англ.)

См. РЖФиз, 1956, 36165.

---

34127 К. **Механика аэрозолей. Фукс Н. А.**, М., АН СССР, 1955, 352 стр., илл., 19 руб.

**См. также:** раздел *Химия высокомолекулярных веществ* и **рефераты**. Коагуляция и седиментация 34849. Детергенты 34781, 34782. Аэрозоли 34840

# НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Редактор *А. Б. Нейдинг*

**34128. Получение корольков чистого металлического скандия кальциотермическим способом. Ашар, Каро, Лорье** (Préparation de scandium métallique pur en lingots par calcio-thermie. Achard Jean-Claude, Caro Paul, Loriers Jean), C. r. Acad. sci., 1956, **243**, № 5, 493—495 (франц.)

Чистая $Sc_2O_3$, осажденная из оксалата в присутствии этилендиаминтетрауксусной к-ты, растворялась в HCl; введением HF в р-р в полиэтиленовом сосуде осаждался желатинозный $ScF_3$ (**I**), кристаллизовавшийся при выпаривании на водяной бане в присутствии HF; отделенный от маточника **I** сушился в Pt-тигле при 500°. **I** смешивался с Ca-опилками и с $BaF_2$, служившим флюсом; спрессованная смесь нагревалась в Ta-тигле в индукционной печи в атмосфере Ar. После протекания сильно экзотермич. р-ции восстановления масса нагревалась до 1500—1600° в течение 5—6 мин. для того, чтобы Sc собрался в королек. После охлаждения Sc легко отделялся от флюса и тигля. Королек содержал $< 0{,}2\%$ примесей, в том числе $\sim 0{,}1\%$ Ca, легко удаляющегося плавлением в вакууме при 1500°. Уд. вес Sc равен 3,3, твердость по Бринеллю 143 (груз 3000 *кг*, шарик 10 *мм*). Sc кристаллизуется в плотной гексагон. упаковке с параметрами, *a* 3,29 и *c* 5,21 A. Существует и гранецентр. куб. форма с *a* 4,48 A; возможно, что она является результатом эпитаксии на окисленных зонах (окись Sc кристаллизуется в куб. сингонии, *a* 4,92 A). И. Рысс

**34129. Зонное плавление урана. Антилл** (Zone melting of uranium. Antill J. E.), Nuclear Power, 1956, **1**, № 4, 155—160 (англ.; рез. франц., нем., исп., русс.)

Опыты по зонному плавлению в вертикальной печи показывают, что для удаления из урана растворимых металлов нужны малые зонные скорости (6,4 *мм/час*) и что существует возможность использовать разности плотностей для улучшения очистки. Металлоиды (C и O) можно удалять при гораздо больших скоростях (7,6 *см/час*). Зонное плавление рассматривается как видоизменение процесса самошлакования для удаления продуктов деления из облученного урана. В результате зонного плавления получилась лучшая очистка от Zr и общей радиоактивности, чем в опытах по самошлакованию. Некоторая миним. конц-ия C и O нужна для получения максим. удаления продуктов деления. Резюме автора

**34130. Изучение феррита магния. Кусима, Аманума, Йокота** (Studies on magnesioferrite. Kushima Isao, Amanuma Tsuyoshi, Yokota Tetsuro), Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ., 1955, **33**, № 3, 115 (англ.)

Исследовалось влияние т-ры при образовании $MgFe_2O_4$ из смеси MgO и $Fe_2O_3$. Эквимолярная смесь окислов спрессовывалась под давл. 100 *кг/см²* и нагревалась на воздухе при 700, 800, 900, 1000, 1100, 1200 и 1300° в течение различного времени. Полученные образцы исследовались рентгенографически методом Дебая — Шеррера и с помощью магнитного и хим. анализов. Определялось также кол-во магнетита, образующегося при диссоциации $Fe_2O_3$, содержащегося в образце. Получены следующие результаты: 1) $MgFe_2O_4$ образуется при нагревании смеси MgO и $Fe_2O_3$ выше 700°, и р-ция заканчивается за 1 час при 1000°; 2) при нагревании образца при 1200° намагниченность заметно увеличивается по сравнению с образцом, нагретым при 1100°. Это увеличение ферромагнетизма вызвано не только изменением расположения ионов, но и образованием магнетита в образце. Кол-во магнетита в спеченном образце равно нулю при 1100° и $\sim 10\%$ при 1200°. Резюме авторов

**34131. О возможности образования окисла двухвалентной сурьмы при сгорании сурьмы. Хенниг** (Über die Möglichkeit einer Bildung von Antimon (II)-oxyd bei der Antimonverbrennung. Hennig Helmut), Z. Erzbergbau und Metallhüttenwesen, 1956, **9**, № 2, 56—57 (нем.)

При падении капель Sb, нагретой до т-ры $> 1000°$, на белую поверхность наблюдаются дымовые следы, окрашенные в 3 главных цвета. Черная зона, по мнению автора, представляет собой металлич. Sb. Зона белого цвета представляет собой $Sb_2O_3$. Коричневая зона, величина которой тем больше, чем выше т-ра расплава Sb, при действии NO, в противоположность аморфной Sb из черной зоны, сравнительно быстро белеет. Со спирт. р-ром йода эта зона дает желтое окрашивание, по испарении влаги остается коричнево-красное окрашивание (вероятно, SbOJ). Авторы полагают, что коричневое в-во является SbO. В пользу этого приводятся доводы: 1) пламенный спектр Sb в присутствии $O_2$ содержит полосу, соответствующую молекулам, вычисленная энергия диссоциации которых сравнима с энергиями BiO и AsO; 2) капли Sb, нагретые до 950°, имеют согласно оптич. измерениям разные т-ры поверхности для разных диаметров; 3) при 1380—1630° $Sb_2O_3$ и Sb реагируют с образованием характерной паровой фазы (состав фазы не установлен). В. Шацкий

**34132. Галогениды полония. Часть III. Тетрайодид полония. Багналл, Д'Ай, Фриман** (The polonium halides. Part III. Polonium tetraiodide. Bagnall K. W., D'Eye R. W. M., Freeman J. H.), J. Chem. Soc., 1956, Sept., 3385—3389 (англ.)

Черный $PoJ_4$ (**I**) образуется соединением элементов при 1 *мм* рт. ст. и 40° действием 0,1 н. HJ на $PoO_2$ (**II**) или гидроокись Po или осаждением р-ра $PoCl_4$ в разб. HCl действием 0,1 н. HJ. **I** образуется в виде черного сублимата при нагревании **II** в токе сухого HJ при 200—250°; при низкой т-ре образуется черный $PoO_2 \cdot xHJ$, разлагающийся на **I** и **II** при нагревании. **I** несколько растворим в спирте (1 *г/л*) и ацетоне, медленно гидролизуется водой, не растворим в 2 н. HCl, 1 н. или 2 н. $HNO_3$, $CH_3COOH$, $CHCl_3$, $C_6H_6$, $CCl_4$, $(C_2H_5)_2O$ и $(C_4H_9)_2O$, разлагается горячей конц. $HNO_3$, р-ром NaClO, медленно разлагается конц. р-ром KOH, восстанавливается до Po действием нагретого $H_2S$, частично разлагается при сублимации в токе $N_2$. Растворимость **I** в р-рах HJ возрастает пропорционально $c^{1/3}$, где *c* — конц-ия HJ; при постоянной $c = 0{,}3$ н. растворимость проходит через минимум при 30°. Растворимость в смесях HJ и LiJ не зависит от pH и соответствует равновесию $I + 2J^- \rightleftarrows PoJ_6^{2-}$, $K = (5{,}9 \pm 0{,}2) \cdot 10^{-3}$ при 22°. При низких *c* наблюдается равновесие $I + J^- \rightleftarrows PoJ_5^-$; $K' = [PoJ_5^-]/[J^-] = (6{,}7 \pm 0{,}5) \cdot 10^{-5}$ при 22°. При введении CsJ в р-р **I** в 2 н. HJ выделяется черный $Cs_2PoJ_6$ (**III**); соли K и Rb растворимы. **III** разлагается в вакууме при 200°, выделяя **I**. Дебаеграмма **I** не расшифрована. **III** имеет куб. гранецентр. решетку, ф. гр. $O_h^5 - Fm3m$, *a* 11,77±0,05 kX, $Z = 4$, ρ (рент.) 5,00, расстояние Po — J 2,82 kX. **III** изоструктурен $Cs_2TeJ_6$, *a* 11,698±0,005 kX, ρ (рент.) 4,76, Te — J 2,90 kX. Величина октаэдрич. ковалентного радиуса Po (4+) составляет $\sim 1{,}52$ kX; для тетраэдрич. радиуса Po экстраполяцией значений для радиусов Ag, Hg, Tl, Pb и Bi найдена величина $\sim 1{,}46$ kX. Часть II см. РЖХим, 1956, 46639. И. Рысс

**34133. Очистка и удельная электропроводность безводной фтористоводородной кислоты. Раннер, Балог, Килпатрик** (The purification and specific conductivity of anhydrous hydrofluoric acid. Runner Mervin E., Balog George, Kilpatrick Martin), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 20, 5183—5186 (англ.)

Описан прибор из никеля и флуоротена для получения чистого HF термич. разложением $NaHF_2$ с последующей фракционированной перегонкой продукта. Из-за различной степени чистоты полученных образцов экстраполированная к бесконечной частоте их уд. электропроводность ($\varkappa$ в *ом*$^{-1}$ *см*$^{-1}$) колебалась при 0° от $1{,}6 \cdot 10^{-6}$ до $5{,}7 \cdot 10^{-6}$, что значительно ниже известных ранее (РЖХим, 1956, 369) величин. При понижении т-ры до —78,5° $\varkappa$ падает, но наклон прямых зависимости $\varkappa$ от т-ры для разных образцов HF различен. И. Рысс

**34134. Об индивидуальности двойного карбида FeWC — предельного соединения типа $Fe_nW_nC$. Фрейндлих, Кретьен, Жозьен** (Sur l'individualité du carbure double FeWC et son caractère de composé limite pour le type $Fe_n W_n C$. Freundlich William, Chrétien André, Josien François-Andre), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 17, 2157—2159 (франц.)

Описанный ранее (РЖХим, 1957, 3834) карбид FeWC (**I**) авторы считают конечным членом ряда $Fe_6W_6C$, $Fe_3W_3C$ и $Fe_2W_2C$. С изменением содержания C от 0,8% у $Fe_6W_6C$ до 4,8% у **I** параметр *a* гранецентр. куб. решетки возрастает от 10,9 до 11,08 A. По данным хим. анализа **I** не содержит свободного C. 10%-ная HCl почти не действует на **I** при 100°, но **I** легко растворяется и при 20° в царской водке, приготовленной с использованием HF. В вакууме **I** подвергается пиролизу только выше 1400°, причем образуются WC и Fe. C W, Fe и WC **I** не взаимодействует, но выше 1200° реагирует с $W_2C$ с образованием W и новой фазы, состав которой не идентифицирован. Окисление **I** кислородом начинается при 550° и заканчивается при 880°; продукт р-ции содержит $WO_3$ и $Fe_2O_3$. Н. П.

**34135. О фторсодержащих соединениях элементов главной подгруппы V группы. III. Тетрахлорфосфорфторид, $PCl_4F$. Кольдиц** (Über fluorhaltige Verbindungen der Elemente der V. Hauptgruppe. III. Tetrachlorphosphorfluorid, $PCl_4F$. Kolditz Lothar), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1956, **286**, № 5-6, 307—316 (нем.)

Выделены 2 изомера: жидкий $PCl_4F$ (**I**) и твердый $[PCl_4]^+F^-$ (**II**). При сублимации $[PCl_4]^+[PF_6]^-$ (**III**) (сообщение II, РЖХим, 1956, 77846) при давл. < 1 *мм* рт. ст. и конденсации пара при —60° образуется **I**, т. пл. —63°, т. кип. 67°; уд. электропроводность $\varkappa = 2 \cdot 10^{-7}$ *ом*$^{-1}$ *см*$^{-1}$ при 20°. При комнатной т-ре **I** медленно превращается в **II**. Суспендированный в $AsCl_3$ **III** начинает медленно разлагаться при ~70°, выделяя газ и переходя в р-р; при 80° 20 *г* **III** разлагаются за 2,5—3 часа; при охлаждении р-ра выделяется осадок, после нагревания которого при 80° и 1 *мм* рт. ст. в течение 15 мин. остается **II**. Соединение **II** сублимируется при ~175°, т. пл. 177° (под давлением); оно гигроскопично и бурно реагирует с водой; при гидролизе **II** образуются $Na_2HPO_4$, NaF и NaCl, но ~ 1/3 P остается в виде фторофосфата. **II** хорошо растворяется в безводн. $CH_3COOH$ (полностью диссоциируя на 2 иона), в $AsCl_3$ и в $CH_3CN$; мол. электропроводность **II** в $CH_3CN$ при 21° равна 40 *ом*$^{-1}$*см*$^2$*моль*$^{-1}$, т. е. соответствует ионному соединению. Плотность пара **II** при 190° соответствует полной диссоциации **II** $\rightleftarrows PCl_2F + Cl_2$. Ниже 135° **II** реагирует с $PF_5$, образуя **III** и $PF_3Cl_2$. При 190° $\varkappa$ расплавленного $PCl_4F$ равна $1{,}6 \cdot 10^{-7}$ *ом*$^{-1}$ *см*$^{-1}$; при плавлении наблюдается равновесие $6PCl_4F \rightleftarrows$ **III** + $+ 4PCl_5$, сильно смещенное влево. И. Рысс

**34136. Получение, идентификация и химические свойства германидов ниобия. Карпентер, Серси** (Preparation, identification and chemical properties of the niobium germanides. Carpenter John H., Searcy Alan W.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 10, 2079—2081 (англ.)

Рентгенографически исследованы образцы, полученные нагреванием в вакууме смесей порошков Nb и Ge. Установлено, что, помимо ранее известного $NbGe_2$ (**I**), существуют $NbGe_{0,67\pm0,05}$ (**II**), $NbGe_{0,54\pm0,06}$ (**III**) и $Nb_3Ge$ (**IV**); **IV** образуется при нагревании смесей **III** и Nb до 1700° в течение > 3 час. и, возможно, неустойчив при низких т-рах. Т-ра разложения **I** 1483 ± 15°; **II**, **III** и **IV** не разлагаются до наивысших исследованных т-р (1646° для **II** и 1938° для **III** и **IV**). Образцы состава, промежуточного между **III** и **IV**, плавятся при 1910 ± 15°. Соединение **I** имеет гексагональную решетку, ф. гр. $D_6^4$—$P6_222$ или $D_6^5$—$P6_422$, *a* 4,966±0,003 и *c* 6,781±0,003 A, ρ (рент.) 8,20, ρ 7,81±0,24, *Z* = 3. Каждый Nb окружен 4 Ge (2,68), 6 Ge (2,87) и 4 Nb (3,36); каждый Ge окружен 2Ge и 2 Nb (2,68), 3 Ge и 3 Nb (2,87) и 4 Ge (3,36), (в скобках приведены межатомные расстояния в A). **IV** имеет структуру типа β-W, ф. гр. $Oh^3$—$Pm3n$, *a* 5,168±0,002 A, ρ (рент.) 8,47 ρ 8,17 *г/мл*, *Z* = 2; каждый Ge окружен 12 Nb (2,89); каждый Nb окружен 2 Nb (2,58), 4 Ge (2,89) и 8 Nb (3,17). (Структуры **II** и **III** см. РЖХим, 1957, 7250). **I**—**IV** реагируют с расплавленными $Na_2CO_3$ или NaOH, 48%-ной HF, 30%-ной $H_2O_2$ и холодным р-ром NaOH. Только **III** не реагирует с конц. HCl; конц. $H_2SO_4$ реагирует с **I** и **IV** при нагревании. **I**—**IV** не реагируют с конц. HJ, разб. или конц $HNO_3$, 6 н. $H_2SO_4$, разб. HCl и царской водкой. Германиды Nb легче вступают в р-ции, чем германиды Mo или Ta, хотя они термодинамически более устойчивы. И. Рысс

**34137. Моногалогенопроизводные нитрида серы. Мак-Дермид** (Monohalogen derivatives of sulfur nitride. MacDiarmid Alan G.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 16, 3871—3874 (англ.)

При пропускании сухого HCl-газа через р-р $S_4N_4$ (**I**) в $CCl_4$ протекает быстрая р-ция **I** + HCl → $S_4N_4 \cdot HCl$ (**II**); красный осадок **II** испытывает медленное дальнейшее превращение, катализируемое следами воды и ионами $H^+$: **II** + 3HCl → $S_4N_3Cl + NH_4Cl + Cl_2$. В отсутствие HCl **II** быстро разлагается во влажном воздухе или малом кол-ве воды, образуя неизученное черное в-во. При смешении р-ров **I** в $CCl_4$ с р-рами HBr или HJ в $CCl_4$ образуются окрашенные осадки, по-видимому, представляющие собой $S_4N_3Br$ и $S_4N_3J$. При р-ции **I** (твердого или растворенного в $CCl_4$) с $CH_3COCl$ образуются $S_4N_3Cl$, диацетамид и $SO_2$. Предположено, что образование $S_4N_3Cl$ при действии $CH_3COCl$ или хлоридов S на **I** вызывается примесью HCl в этих реагентах за счет гидролиза, а диацетамид образуется по р-ции $CH_3COCl$ с $NH_4Cl$; побочная р-ция образования $SO_2$: **I** + $4CH_3COOH + 4CH_2COCl$ → $\rightarrow 4(CH_3CO)_2NH + 2SCl_2 + 2SO_2$. И. Рысс

**34138. Соединения серы с азотом и фтором. III. Получение NSF и $SNF_3$ разложением $SN_2F_2$. Глемзер, Хезелер** (Schwefel-Stickstoff-Fluorverbindungen. III. Darstellung von NSF und $SNF_3$ durch Zersetzung von $SN_2F_2$. Glemser Oskar, Haeseler Harke), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1956, **287**, № 1-2, 54—60 (нем.)

При нагревании $SN_2F_2$ (РЖХим, 1956, 15821) в кварцевой трубке в течение 24 час. при 250° и 300 *мм* рт. ст. образуются желтый налет, красная жидкость, $N_2$, $SiF_4$ и бесцветный NSF. Свойства NSF: т. пл. —79°;

т. кип. 4,8°; энтальпия испарения, вычисленная из кривой $\lg p = f(1/T)$, 5300 *кал*; константа Труттона 19,1; *d* 1,38 при —60°. При действии разб. р-ра щелочи NSF гидролизуется до $NH_4^+$, $F^-$ и $SO_3^{2-}$; вероятная структура его N = S—F, степень окисления серы 4+. NSF является изомером описанного ранее (см. ссылку выше) SNF, изоэлектронен $SO_2$ и сходен с ним по физ. свойствам. При кипении $SN_2F_2$ образуются $N_2$, NSF, $SNF_3$ (часть II, РЖХим, 1956, 74640) и исследованное соединение S, N и F — вязкая жидкость с т. пл. —20°, т. кип. 60°. Прочность известных соединений S, N и F возрастает в ряду S=N—F, F—N—S=N—F, $F_2S$=N—F, N=S—F, т. е. наименее прочны соединения, в которых F связан только с N, а наиболее прочно соединение со связью F—S. И. Рысс

34139. **Фторорутениат калия. Пикок** (Potassium fluororuthenate. Peacock R. D.), Chemistry and Industry, 1956, № 46, 1391 (англ.)

Сплавлением $RuJ_3$ с $KHF_2$ в отсутствие воздуха получен коричневато-серый кристаллич. $K_3RuF_6$, изоморфный $K_3RhF_6$, не растворимый в воде, малорастворимый в конц. HCl или HF, разлагающийся конц. $H_2SO_4$ с образованием коричневого р-ра. И. Рысс

34140. **Получение нового соединения — кобальтата кальция. Рей, Огг** (The preparation of the new compound calcium cobaltate (III). Ray James D., Ogg Richard A., Jr), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 20, 5452 (англ.)

Прокаливание при 1100° в воздухе растертой и высушеной при 110° эквимолярной смеси $Co(OH)_2$ и $CaCO_3$ приводит к образованию $CaO \cdot Co_2O_{2,57}$ (I). Прокаливание I в атмосфере $O_2$ при 525° в течение 3 дней или при 660° в течение 52 час. приводит к образованию $CaO \cdot Co_2O_3$ (II), после чего поглощение $O_2$ прекращается. II не гидролизуется холодной водой в течение суток, медленно разлагается кипящим 1 *M* $NH_4NO_3$, не поглощает $NO_2$ при 250—350°. Магнитные свойства II и $Co_2O_3$ при комнатной т-ре одинаковы. И. Рысс

34141. **О темно-синем соединении золота. Лукс, Нидермайер** (Über eine tiefblaue Verbindung des Goldes. Lux Hermann, Niedermaier Titus), Z. Naturforsch., 1956, **11a**, № 7, 613 (нем.)

При понижении парц. давления $O_2$ над р-ром Au в расплавленном KOH (РЖХим, 1957, 3738) сплав окрашивается в интенсивный темно-синий цвет, связанный, по-видимому, с образованием многоядерного комплексного аниона, содержащего Au (1+) и Au (3+); максимум окраски наблюдается при приблизительно равных конц-иях Au (1+) и Au (3+). Аналогичные темно-синие комплексы образуются и в водн. р-ре. И. Рысс

34142. **Поведение комплексов двухвалентной ртути с аминокислотами в щелочной и кислой среде. Пик** (Le comportement des complexes mercuriques des acides aminés en milieu alcalin et acide. Pieck R.), Bull. Soc. chim. belges, 1956, **65**, № 9-10, 831—836 (франц.)

При щел. гидролизе (кипячение с р-ром соды) осадков комплексов Hg (2+) с гликоколем (I), аспарагиновой к-той (II) и глутаминовой к-той (III) происходит разрушение α-аминогрупп (α-$NH_2$) с образованием $NH_3$. Степень разрушения уменьшается от I (где достигает 90% за 4 часа) к II и III. Многочасовое кипячение щел. р-ров I и II, не связанных предварительно в комплекс с Hg (2+), не дает даже следов $NH_3$. При кислотном гидролизе (кипячение с $H_2SO_4$) разрушение α-$NH_2$ тех же комплексов происходит в гораздо меньшей степени, убывающей от I к III. Превращение в $NH_3$ азота амидных групп (—$CONH_2$) комплекса с аспарагином идет количественно в щел. и кислой средах. Смесь ацетата Hg (2+) с содой применена для связывания в комплекс N, входящего в группы —$NH_2$, —$CONH_2$ и $NH_4^+$. Аминокислоты связываются количественно. Амиды к-т (ацетамид и его аналоги) связываются частично (~60%). При наличии в одной и той же молекуле групп —$CONH_2$ и —$NH_2$ (напр., в аспарагине) N связывается количественно. Описана методика определения общего, аммонийного и амидного N, предварительно связанного в комплекс. Л. Волштейн

34143. **Комплексы катионов редкоземельных элементов и гадолиниевый угол. Шварценбах, Гут** (Die Komplexe der Seltenen Erdkationen und die Gadoliniumecke. Schwarzenbach G., Gut R.), Helv. chim. acta, 1956, **39**, № 6, 1589—1599 (нем.; рез. англ.)

Гадолиниевым углом (ГУ) авторы называют прерывность в кривой зависимости свойств ионов и соединений лантанидов от их порядковых номеров, наблюдающуюся для Gd. Дан обзор случаев проявления ГУ в кривых радиусов ионов и свойств нерастворимых соединений и комплексов лантанидов. Полярографически определены при 20° и ионной силе 0,1 конц-ии наиболее легко восстанавливающегося иона металла в равновесных системах $M^{2+} + CuZ^- \rightleftarrows Cu^{2+} + MZ^-$, где M — Zn, Pb, Cd, Co, Ni, а $Z^{3-}$ — анион нитрилотриуксусной к-ты, а также $L^{3+} + M_1Z^- \rightleftarrows M_1^{2+} + LZ$, где $M_1$ — Cu, Zn, Pb, а $L^{3+}$ — катион редкоземельного металла. Из известной константы образования $CuZ^-$ (p*K* 12,96) и результатов измерений найдены следующие p*K* для образования $MZ^-$ : $CdZ^-$ 9,18 ± 0,15, $PbZ^-$ 11,39 ± 0,06, $ZnZ^-$ 10,66 ± 0,1, $CoZ^-$ 10,4 ± 0,15, $NiZ^-$ 11,54 ± 0,05. Тем же методом найдены $pK_{lz} = -\lg\{[LZ]/[L^{3+}][Z^{3-}]\}$; с использованием в качестве сравнения $ZnZ^-$ вычислены $pK_{lz}$ для LaZ 10,47 ± 0,5, CeZ 10,70 ± 0,03, PrZ 10,88 ± 0,03, NdZ 11,06 ± 0,03; с использованием $PbZ^-$ : NdZ 11,11 ± 0,03, SmZ 11,33 ± ± 0,03, GdZ 11,43 ± 0,02, DyZ 11,62 ± 0,02, YbZ 12,08 ± ± 0,04, YZ 11,41 ± 0,03; с использованием $CuZ^-$ : DyZ 11,55 ± 0,06. В ряду LZ ГУ проявляется, но более слабо, чем в комплексах $L^{3+}$ с этилендиаминтетрауксусной к-той (РЖХим, 1955, 18551) или 1,2-диаминоциклогексантетрауксусной к-той (РЖХим, 1955, 21009), являющихся гексадентатными аддендами. И. Рысс

34144. **Полярографическое исследование формиатных комплексных соединений свинца и кадмия. Батыршина Ф. М., Торопова В. Ф.,** Уч. зап. Казанск. ун-та, 1956, **116**, № 5, 91—94

С применением полярографич. метода показано, что ионы $Pb^{2+}$ и $Cd^{2+}$ образуют комплексы в р-рах солей муравьиной к-ты. При конц-иях формиата Na > 2 *M* преобладают ионы $[Pb(OOCH)_4]^{2-}$ (константа нестойкости $1,4 \cdot 10^{-2}$) и $[Cd(OOCH)_3]^-$ (константы нестойкости $1,07 \cdot 10^{-2}$). Авторы предполагают, что в р-рах образуются также комплексы с меньшим числом координированных групп (с одной, двумя, тремя в случае $Pb^{2+}$ и одной и двумя в случае $Cd^{2+}$). По методу К. Б. Яцимирского рассчитаны общие и последовательные константы нестойкости этих комплексов. Из сопоставления соответствующих значений констант нестойкости вытекает, что $Cd^{2+}$ образует менее прочные формиатные комплексы, чем $Pb^{2+}$, и что формиатные комплексы $Pb^{2+}$ менее устойчивы, чем ацетатные. Е. Гринштейн

34145. **Полярографическое изучение фтористых комплексов свинца. Талипов Ш. Т., Кутумова О. Ф.,** Докл. АН Уз. ССР, 1956, № 8, 23—28 (рез. узб.)

Полярографически при 25° изучено комплексообразование в системах $PbF_2$—KF—$H_2O$ (I) и $PbF_2$—NaF—$H_2O$ (II). В системе I в интервале конц-ий $PbF_2$ 2—4 *M* образуется ион $[PbF_3]^-$, а при конц-иях 4—9,5 *M* — ион $[PbF_4]^{2-}$. Константы нестойкости $[PbF_3]^-$ и $[PbF_4]^{2-}$

равны соответственно $3{,}81 \cdot 10^{-4}$ и $8{,}38 \cdot 10^{-4}$. Константа диссоциации $PbF_2$ равна $0{,}533 \cdot 10^{-2}$. В системе II комплексные ионы не образуются. На основании сравнения констант нестойкости галогенидных комплексов Pb определено место фторид-иона в ряду анионов-аддендов: $J^- > F^- > Br^- > Cl^-$. Э. Филатов

**34146. Комплекс молибдена с 5,7-дибром-8-оксихинолином. Рао** (5:7 dibromo-8 quinolinol complex of molybdenum. Rao D. V. Ramana), Current Sci., 1956, 25, № 10, 337 (англ.)

Водный р-р молибдата Na количественно осаждается в присутствии избытка 1 н. HCl р-ром 5,7-дибром-8-оксихинолина в 1 н. HCl; объемистый осадок комплекса окрашен в оранжевый цвет. И. Рысс

**34147. Действие брома на некоторые комплексные хлориды молибдена и вольфрама. Получение $WBrCl_3$. Янг, Лаудайс** (The action of bromine on some somplex chlorides of molybdenum and tungsten: preparation of $WBrCl_3$. Young Ralph C., Laudise Robert A.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 19, 4861—4862 (англ.)

$WBrCl_3$ (I) и KCl образуются при действии насыщ. бромом тока $N_2$ при 450±10° на $K_3W_2Cl_9$ и $K_5W_3Cl_{14}$; I конденсируется из газа в конце печи. I загрязнен испаряющимся в токе $N_2$ при 110° красным в-вом, от которого отделяется фракционированной сублимацией; т-ра сублимации I 135°. Темные игольчатые кристаллы I гидролизуются и окисляются влажным воздухом; водн. р-р I имеет темно-зеленый цвет. I не растворим в $C_6H_6$ и $CCl_4$, несколько растворим в эфирах; растворимость в диоксане составляет ~1 *г/л*, мол. вес в р-ре 320. При 450° $K_3MoCl_6$ (II) реагирует с паром $Br_2$ по ур-нию: $II + 1^1/_2\ Br_2 = 3KBr + MoCl_3 + 1{,}5Cl_2$. При 45° р-ция протекает по ур-нию: $II + {}^1/_2Br_2 = KBr + K_2MoCl_6$ (III). III экстрагируется этилацетатом, образуя желто-зеленый р-р, растворим в 1 н. HCl. Смесь III с KBr при 450° отщепляет $MoCl_3$. И. Рысс

**34148. Получение фосфорновольфраматов натрия из вольфрамовой кислоты и фосфатов натрия. Никитина Е. А., Бурис Е. В.,** Ж. общ. химии, 1956, 26, № 10, 2661—2663

Разработан метод получения $Na_xH_{7-x}[P(W_2O_7)_6]$ (I) с $x = 2$—4 из $H_2WO_4$ (II) и $NaHPO_4 \cdot 12H_2O$ (III) или $Na_3PO_4$ (IV). Из II и III получается I, отвечающий составу с $x = 2$—3. Смесь свежеприготовленной II (с содержанием ~20% моногидрата), III и $H_2O$ нагревают при перемешивании до 50° и выдерживают 15—20 час. Полученный р-р I, отфильтрованный от избытка II, упаривают до появления кристаллов. Кристаллы отфильтровывают и сушат. Из II и IV получается I, отвечающий составу с $x = 3$—4. II берут в избытке 200% от теоретич., IV — в теоретич. кол-ве, исходя из ур-ния: $12H_2WO_4 + Na_3PO_4 \rightleftarrows Na_3H_4[P(W_2O_7)_6] + 10H_2O$. Выход I в 1-й фракции составляет в обоих случаях 60%. При использовании фильтров выход повышается до 80—90%. Полученные препараты I не содержат примесей $SO_4^{2-}$, $Cl^-$, тяжелых металлов и $MoO_4^{2-}$ и превосходят по своей чистоте препараты марки х. ч. Р-ры I свободны от мути, возникающей в результате частичного гидролиза соли. Ю. Муромский

**34149. Получение фосфорномолибдатов натрия из молибденового ангидрида и фосфатов натрия. Никитина Е. А., Бурис Е. В.,** Ж. общ. химии, 1956, 26, № 11, 2945—2947

$Na_2H_5[P(Mo_2O_7)_6]$ (I) получали взаимодействием $MoO_3$ (II) с $Na_2HPO_4$ (III). Реакционную смесь (II, III и $H_2O$) кипятили при перемешивании в течение 1,5 час; при этом протекала р-ция: $12MoO_3 + Na_2HPO_4 + 2H_2O \rightleftarrows Na_2H_5[P(Mo_2O_7)_6]$, и р-р приобретал интенсивно желтую окраску, присущую аниону $[P(Mo_2O_7)_6]^{7-}$. После удаления избытка II и упаривания до начала кристаллизации р-р I охлаждали до 20°; выпавшие кристаллы отфильтровывали и высушивали. Установлено, что избыток II не должен превышать 200% стехиометрич. кол-ва. $Na_3H_4[P(Mo_2O_7)_6]$ (IV) получали аналогично, взаимодействием II с $Na_3PO_4$ по р-ции: $12MoO_3 + Na_3PO_4 + 2H_2O \rightleftarrows Na_3H_4[P(Mo_2O_7)_6]$. Если на кристаллизацию поступал р-р с *d* 1,7, то IV получается в кристаллич. форме и без примеси продуктов разложения. Выход I и IV достигал 70% в 1-й фракции; при использовании фильтратов выход повышался до 80—85%. Ю. Муромский

**34150. О реакции между гликоколем и фосфорномолибденовой кислотой. Цветков Н. А., Конышев В. А.,** Ж. общ. химии, 1956, 26, № 9, 2555—2559

Изучалось взаимодействие гликоколя с фосфорномолибденовой к-той (I) в водн. и водно-спирт. среде. В водн. среде происходит распад I и выпадает белый осадок, содержащий ~0,5% адсорбированной фосфорной к-ты. По данным анализов состав осадка почти не меняется при изменении соотношения реагентов и близок к тетрамолибдату гликоколя. Принимая (по литературным данным) структурную ф-лу тетрамолибдатов $R_6H_4[H_2(Mo_2O_7)_6]$, авторы считают что полученное ими соединение имеет строение $(\overset{+}{N}H_3CH_2COOH)_6H_4[H_2(Mo_2O_7)_6]$. В водно-спирт. среде получались осадки белого цвета, представляющие собой смесь различных полимолибдатов. Л. Волштейн

**34151. Об образовании, структуре и свойствах карбонильно-ацетиленового комплекса железа, полученного Реппе и Феттером. Штернберг, Фридел, Маркби, Уэндер** (On the formation, structure and properties of an iron carbonylacetylene complex prepared by Reppe and Vetter. Sternberg Heinz W., Friedel Robert A., Markby Raymond, Wender Irving), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 15, 3621—3624 (англ.)

Воспроизведен синтез $Fe_2C_{10}H_4O_8$ (I) (РЖХим, 1955, 34353). Метод получения, состав и мол. вес I указывают, по мнению авторов, на то, что элементами, составляющими I, являются $HFe(CO)_4$ и $C_2H_2$. Авторы приписывают I структуру *A*,

$$CH = CH - Fe(CO)_3 = C(OH) - Fe(CO)_3 = COH \quad \mathbf{A}$$

Исходя из следующих соображений: 1) ИК-спектр I (в $CS_2$) содержит 2 полосы (3565 и 3463 $см^{-1}$), указывающие на наличие групп —OH и 3 полосы, отвечающие группам —C—O (1271, 1174 и 1093 $см^{-1}$); полосы 1998, 2033 и 2973 $см^{-1}$ приписаны шести концевым группам CO; 2) потенциометрич. титрованием показано наличие двух кислотных атомов H; найдены значения констант кислотной диссоциации: $pK_1 = 6{,}3$, $pK_2 = 9{,}14$ (сравнимо с $n$-$NO_2C_6H_4OH$ и $C_6H_5OH$ соответственно). Наличие двух групп OH энольного типа подтверждается сдвигом в длинноволновую сторону и увеличением интенсивности УФ-спектра в присутствии NaOH. Химически наличие групп OH доказано получением дибензоата I (действием $C_6H_5COCl$ в $C_5H_5N$; т. пл. 155—160° с разл.) и диметилового эфира I (действием $(CH_3O)_2SO_2$; т. пл. 155,2—156,4). В $(C_4H_9)_2NH$ I, по-видимому, полностью диссоциирован, так как ИК-спектр соответствует 2-зарядному аниону I. Сопоставление ИК-спектров I в $CS_2$ и в $(C_4H_9)_2NH$ приводит авторов к заключению о значительной двоесвязности связи $>C—O^-$ в анионе I, так как в $(C_4H_9)_2NH$ полосы, отнесенные к —OH и —C—O, отсутствуют, а кол-во вал. кол. C—O в области 1900—2100 $см^{-1}$ увеличивается. Авторы считают, что конфигурация I аналогична конфигурации эннеакарбонила (Powell H. M., Ewens R. V. G., J. Chem. Soc., 1939, 286); так как исследуемая р-ция, кроме I, приводит к выделению $H_2$ и $C_2H_4$, то авторы высказывают предположение, что

предварительно образуется комплекс из двух ионов $[HFe(CO)_4]^-$, в котором затем одна молекула $C_2H_2$ замещает атомы H, а другая молекула $C_2H_2$ гидрируется выделившимся $H_2$ до $C_2H_4$. Из метилацетилена получен аналогичный I комплекс $Fe_2C_{11}H_6O_8$ (II). Для получения I с применением $C_2H_2$ при атм. давлении к р-ру NaOH прибавляют $Fe(CO)_5$ и встряхивают 24 часа; затем в реакционную смесь пропускают $C_2H_2$; реакционную смесь разлагают льдом с HCl, осадок переосаждают из щелочи и получают желто-оранжевый моногидрат I, выход 71%, т. пл. 104—110° (разл.). Высушиванием моногидрата в вакууме получают желтый I, т. разл. 80—85°. I легко присоединяет воду, разлагается при хранении через 12 час., легче растворим в органич. р-рителях, чем моногидрат I. Для получения II из $Fe(CO)_5$ и NaOH получают $Na_2Fe(CO)_4$, прибавляют $CH_3OH$ и в течение 3 недель дают поглотиться $C_2H_2$; получают II, выход 18%, т. пл. 100—105° (разл.). Н. Волькенау

**34152. Направления реакций карбонилов кобальта. Хибер, Брёй** (Reaktionsweisen von Kobaltcarbonylen. Hieber W., Breu R.), Angew. Chem., 1956, **68**, № 21, 679—680 (нем.)

Обладающий неполярным строением $Hg(Co(CO)_4)_2$ (I) (Hieber W. и др. Z. anorgan. und allgem. Chem., 1952, **269**, 308) реагирует с Э $(C_6H_5)_3$, где Э = P, As, Sb, по ур-нию: $I + 2$ Э $(C_6H_5)_3 \rightarrow Hg(Co(CO)_3$ Э $(C_6H_5)_3)_2 + 2CO$; продукты р-ции чрезвычайно устойчивы и не растворимы в обычных р-рителях. Эти р-ции отличаются по характеру от р-ций I с основаниями, содержащими O или N, напр., $3\ I + 12NH_3 \rightarrow 3Hg + 2[Co(NH_3)_6][Co(CO)_4]_2 + 8CO$, и от р-ций I с изонитрилами (РЖХим, 1955, 45705). Синтезированы $M(Co(CO)_3P(C_6H_5)_3)_2$, где M = Cd, Zn, Sn(2+), и $Tl(Co(CO)_3P(C_6H_5)_3)_2$. Полярные тетракарбонилкобальтиаты, напр. $Na[Co(CO)_4]$ (II), не реагируют с $P(C_6H_5)_3$. Действием II на галогениды Sn-органич. соединений получены $SnR_2(Co(CO)_4)_2)$, где $R = CH_3$ или $C_4H_9$ и $Sn(C_4H_9)_3Co(CO)_4$; эти в-ва реагируют с $P(C_6H_5)_3$, образуя соединения типа $Sn(C_4H_9)_2$-$(CO(CO)_3P(C_6H_5)_3)_2$. При р-ции $P(C_6H_5)_3$ с $Sn(C_4H_9)_2Fe(CO)_4$ вытесняется 1 моль CO. Полученные соединения, содержащие трифенилфосфин, хорошо кристаллизуются, относительно устойчивы на воздухе, мало растворимы в $C_6H_6$, не растворимы в воде, спирте и эфире. В ряду комплексов $[Co(NH_3)_6]^{3+} \rightarrow [Co(CNR)_5]^+ \rightarrow [Co(CO)_3PR_3]_2^0 \rightarrow [Co(CO)_4]^-$ способность к образованию двойных связей возрастает слева направо и отсутствует у 1-го члена ряда; в последних трех комплексах Co играет роль донора электронов. И. Рысс

**34153. К вопросу о комплексообразовании кобальта с простейшими аминокислотами. Аввакумов В. И., Добреньков Г. А.**, Тр. Казанск. хим.-технол. ин-та, 1955, вып. 19—20, 229—235

Исследовано влияние различных методов получения комплексов Co с глицином (I) и pH среды на состав образующихся комплексов. Установлено, что при взаимодействии свежеосажденной $Co(OH)_2$ с I образуются комплексы Co (2+); при окислении $CoCl_2$ перекисью водорода в присутствии I и при электрохим. и хим. растворении металлич. Co в щел. р-рах I образуются комплексы Co (3+). При окислении неустойчивого комплекса Co (2+) с I образуется устойчивый комплекс Co (3+). Установлено, что pH среды не влияет на λ (макс.) комплексов Co (3+) с I в видимой области спектра. Электрохим. путем получен комплекс Co с аланином; с аспарагином комплекс этим методом получить не удалось. В. Штерн

**34154. Внутрикомплексные соединения двухвалентной платины, содержащие мостики. Ливингстон** (Bridged complexes of platinum (II) containing chelate ligands. Livingstone Stanley E.), J. Chem. Soc., 1956, July, 1994—1999 (англ.)

Нагреванием смеси сухих $PtCl_2$ и внутрикомплексных соединений Pt с 3-диметиларсинопропан-1-тиолом или 3-этилтиопропан-1-тиолом (РЖХим, 1957, 11466) при 140—160° получены 2-ядерные комплексы, аналогичные комплексам палладия; строение их выражено ф-лой *А*, M = M' = Pt, X = Cl, R = $(CH_3)_2AsCH_2CH_2CH_2$ (I) или $C_2H_5SCH_2CH_2CH_2$ (II). При концентрировании горячего спирт. р-ра II и $NH_4Br$ выделен бромокомплекс (X = Br; III); действием эфирного р-ра $CH_3MgJ$ на р-р II в $C_6H_6$ получен йодокомплекс (X = J; IV). При перекристаллизации из $C_6H_6$ II удерживает $^1/_2$, а IV — 1 молекулу р-рителя. При пропускании $NH_3$ через бензольный р-р II выделяется комплекс (V) (ф-ла *А*, M = M' = Pt, X = $NH_3$, R = $C_2H_5SCH_2CH_2CH_2$), превращающийся в II при 140°; при обработке р-ра V избытком $NaClO_4$ осаждается соответствующий перхлорат. Палладиевый аналог II (VI) реагирует с $NH_3$, образуя $[Pd(NH_3)_4]Cl_2 + Pd\{C_2H_5S(CH_2)_3S\}_2$; при р-ции VI с $C_2H_5NH_2$ образуется $[Pd(C_2H_5NH_2)_4]Cl_2 \cdot 2H_2O$. Нагреванием эквимолярных кол-в $[Pt\{C_2H_5S(CH_2)_3S\}_2]$ и $MX_2$, где M = Hg или Pd, и извлечением сплава бензолом или ацетоном получены 2-ядерные комплексы, содержащие Pt и M (ф-ла *А*; для всех комплексов R = $C_2H_5SCH_2CH_2CH_2$, M = Pt), M' = Hg, X = Br, т. пл. 81°; M' = Pd, X = Cl (VII), т. пл. 227°, Br (VIII), т. пл. 183° или J (IX), т. пл. 206°; VII, VIII и IX образуют кристаллосольваты, содержащие по $^1/_2$ моля $C_6H_6$, теряющегося при 140°. Соединение IX кристаллизуется из ацетона, образуя кристаллосольват с $CH_3COOCH_3$, теряющимся при 140°. Индивидуальность VIII доказана измерением спектров поглощения. Попытки получения 2-ядерных комплексов, содержащих Pt и Ni (2+) или Cu (2+), не привели к успеху. И. Рысс

**34155. О геометрической изомерии триамина [EnMePtClBrNo] X. Сообщение I. Черняев И. И., Андрианова О. Н.**, Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 1956, № 31, 26—33

По схемам *А* и *Б* синтезированы изомерные граневые триамины I и II, где X — $NO_3$, Cl. Изомер I выделяется

Схема А: En, Pt, $NO_2$, Cl $\xrightarrow{Br_2}$ (+ Br, Br) $\xrightarrow{CH_3NH_2}$ ($CH_3NH$, Br) $\xrightarrow{HX}$ ($CH_3NH_2$, Br) X⁻ I

Схема Б: En, Pt, $NO_2$, Br $\xrightarrow{Cl_2}$ (+ Cl, Cl) $\xrightarrow{CH_3NH_2}$ ($CH_3NH$, Cl) $\xrightarrow{HX}$ ($CH_3NH_2$, Cl) X⁻ II

в виде светло-желтых кристаллов неопределенной формы; $n_g = 1{,}74$, $n_p = 1{,}690$ (для нитрата) и $n_g = 1{,}718$, $n_p = 1{,}71$ (для хлорида). Восстановление I (X = $NO_3$) хлоргидратом гидразина, в соответствии с граневой конфигурацией, приводит к образованию $EnNO_2ClPt$ в смеси с $EnNO_2BrPt$, по-видимому, образующимся в щел. среде путем обмена Cl на Br. Изомер II — светло-желтые ромбич. и призматич. кристаллы; $n_g = 1{,}728$, $n_p = 1{,}698$ (для нитрата) и $n_g = 1{,}740$, $n_p = 1{,}714$ (для хлорида). Результаты измерения мол. электропроводности μ I и II показывают, что II гидратируется гораздо сильнее I при меньшем начальном значении μ. Равновесие для I достигается быстрее. Значения μ I и II соответствуют диссоциации на 2 иона. Н. Красовская

**34156. Комплексные соединения двухвалентной платины с -аминомасляной кислотой. Волштейн**

**Л. М., Могилевкина М. Ф.,** Докл. АН СССР, 1956, **110**, № 1, 83—86

Синтезированы нециклич. соединения Pt(2+) с аминомасляной к-той (I): $[Pt(\gamma H)_2Cl_2]$ (II), $[Pt(\gamma H)_2(NH_3)_2Cl_2$ (III), $[Pt(\gamma H)_2(SCN_2H_4)_2]Cl_2$ (IV), $[Pt\gamma_2(NH_3)_2]$ (V), $[Pt\gamma_2(SCN_2H_4)_2]$ (VI), где γH и γ соответственно молекулы и отрицательные ионы I. Нагреванием на водяной бане $K_2PtCl_4$ с I и KOH (молярное отношение 1:4:4) получался почти бесцветный р-р. К нему добавлялась конц. HCl и после нагревания получался желтый осадок II. Кипячением II с конц. р-ром $NH_3$ получали V; действуя конц. HCl на холоду на V, выделяли III. Действуя тиомочевиной на II, получали IV. Оттитровывая р-ром щелочи III и IV, получали неэлектролиты V и VI. Соединения III—VI — осадки белого цвета. Доказана *транс*-конфигурация II — VI. Сопоставлены свойства II и III со свойствами аналогичных соединений $[Pt(MH)_2Cl_2]$ (VII) и $[Pt(MH)_2(NH_3)_2]Cl_2$ (VIII), где MH — изомерная I α-аминомасляная к-та. Действие KOH на VII приводит к замыканию 5-членных-циклов и образованию внутрикомплексной соли $[PtM_2]$. Действие KOH на II не приводит к замыканию 7-членных циклов, в р-ре образуется нециклич. соль $K_2[Pt\gamma_2Cl_2]$, из которой разб. HCl вновь выделяет II. Превращение VII в $[PtM_2] + 2HCl$ и отсутствие аналогичного превращения II обусловливает значительно большую мол. электропроводность (μ) VII (в $5 \cdot 10^{-4}$ *M* р-рах, долго простоявшим, μ для VII и II найдено соответственно 750 и 400 $ом^{-1}\ см^2$ при 25°). Протекание иергенсеновского расщепления изомерных соединений III и VIII показало, что связь Pt(2+) с γH значительно прочнее связи Pt(2+) с MH. Прочность нециклич. соединений типа III увеличивается от α- к β- и к γ-аминокислотам.
Л. Волштейн

**34157. К вопросу об омылении триметилфосфита и диметилфосфористой кислоты в составе комплексных соединений. Троицкая А. Д., Ицкович Т. Б.,** Тр. Казанск. хим.-технол. ин-та, 1955, вып. 19—20, 79—98

$Pt[P(OCH_3)_3]_2[P(OCH_3)_2O]_2$, $Pt[P(OCH_3)_2OH]_2[P(OCH_3)_2O]_2$ (I), $Pt[P(OCH_3)OHO]_2[CS(NH_2)_2]_2$ $Pt[P(OH)_2O]_2[CS(NH_2)_2]_2$ получены посредством омыления комплекса, содержащего $P(OCH_3)_3$ (II), а не посредством комплексообразования с предварительно омыленным II. Внутрикомплексно связанный II омыляется быстрее, чем свободный II. Изучено взаимодействие $K_2[PtCl_4]$ с II в присутствии HCl и KCl при нагревании. При этом получен $Pt[P(OCH_3)_2OH]_2Cl_2$ (III). Из $K_2[PtCl_4]$, II и его производных III можно получить лишь при избыточном колве ионов $Cl^-$. Избыток $Cl^-$ устраняет дальнейшее внутрисферное омыление. Изучено омыление $P(OCH_3)_2OH$ (IV), свободной и в составе комплекса. Внутрикомплексно связанная IV омыляется быстрее, чем свободная. Показано, что III омыляется во много раз быстрее, чем I. Высказано предположение на основании эксперим. данных, что $H_3PO_3$ и IV в свободном состоянии и в комплексно связанном имеют различное строение.
Резюме авторов

**34158. Устойчивость галогенидных комплексов металлов в водных растворах. II. Фторидные комплексы двухвалентных никеля, меди и цинка. Арланд, Русенгрен** (The stability of metal halide complexes in aqueous solution. II. The fluoride complexes of divalent nickel, copper, and zinc. Ahrland Sten, Rosengren Kjell), Acta. chem. scand., 1956, **10**, № 5, 727—734 (англ.)

Описанным ранее (РЖХим, 1957, 26475) методом исследовано образование комплексов $Ni^{2+}$, $Cu^{2+}$ и $Zn^{2+}$ с $F^-$ при 20°, ионной силе 1 *M* ($HClO_4 + NaClO_4$), конц-ии $F^- \leqslant 0{,}2$ *M* и общей конц-ии ионов металлов $\leqslant 0{,}1$ *M*. В этих условиях образуются только комплексы $[MF]^+$; константы образования $[MF^+]/[M^{2+}][F^-]$ для M — $Ni^{2+}$, $Cu^{2+}$ и $Zn^{2+}$ — равны соответственно 4,6 ± 0,5; 9 ± 1 и 5,9 ± 0,6. Устойчивость фторокомплексов $Cu^{2+}$ и $Zn^{2+}$ в 10 раз превышает устойчивость хлорокомплексов тех же металлов. Часть I см. РЖХим, 1957, 26484.
И. Рысс

**34159. Ионы металлов и биологическое действие. Сообщение 30. О способности к комплексообразованию амидов некоторых карбоновых кислот. Вейсс, Фаллаб, Эрленмейер. Сообщение 31. К проблеме сходства комплексных соединений. II. Рей-Беллет, Эрленмейер** (Metallionen und biologische Wirkung. Über das Komplexbildungsvermögen einiger Carbonsäureamide. 30. Mitteilung. Weiss A., Fallab S., Erlenmeyer H. Beitrage zum Problem der Ähnlichneit bei Komplexverbindungen. 31. II. Mitteilung. Rey-Bellet H., Erlenmeyer H.), Helv. chim. acta, 1955, 38, № 1, 263—267; № 2, 533—535 (нем.; рез. англ.)

*30.* Определены константы образования $Mn^{2+}$ и $Cu^{2+}$ с 8-оксихинолином, пиколиновой к-той (I), α-амино-β-фенилпропионовой к-той (II), пипеколиновой к-той (III), амидом I, метиламидом I, этиламидом I, амидом III, метиламидом III, этиламидом III, амидом II и метиламидом изоникотиновой к-ты. Сделаны некоторые выводы относительно связи между строением аддендов и их способностью к комплексообразованию.
Л. Кудряшов

*31.* Взаимодействием водн. р-ров $Ni(CN)_2$ и арилалкиламинов получены комплексы с общей ф-лой $Ni(CN)_2 \cdot RNH_2$, где $RNH_2$ — β-(2-фурил)-этиламин, β-(2-пиррил)-этиламин, гистамин, α-метил-β-фенилэтиламин, γ-фенилпропиламин. Сообщение 29 см. РЖХим Бх, 1957, 9161. Часть I см. РЖХим, 1957, 30316.
В. Тартаковская

**34160. Влияние давления на равновесия образования комплексных ионов. Юалд, Хейман** (The effect of pressure on complex ion equilibria. Ewald A. H., Hamann S. D.), Austral. J. Chem., 1956, 9, № 1, 54—60 (англ.)

Спектрофотометрически изучено влияние давления (*P*) до 1500 *атм* на равновесие образования двух комплексных ионов. Растворенный в сухом изопропиловом спирте $CoCl_2$ полностью находится в виде синего $CoCl_4^{2-}$, экстинкция его соответствует закону Бера и спектр поглощения при 24 ± 1° не зависит от *P*. При введении 2,94 об.% воды р-р светлеет и не подчиняется закону Бера; повышение давления существенно снижает коэфф. экстинкции при 500—750 *мμ*, т. е. уменьшает устойчивость комплекса. Роль *P* качественно объяснена влиянием его на изменение свободной энергии сольватации, сопровождающей образование комплексного иона (РЖХим, 1956, 57476). Однако определить константу образования $CoCl_4^{2-}$ не удалось. Из изменения оптич. плотности р-ра при *P* = 1 *атм* от т-ры найдено что $\Delta H$ диссоциации комплекса равна —4,6 *кал/моль*. Моль коэфф. экстинкции р-ра иона $J_3^-$ в воде, определенный в присутствии 10 000-кратного избытка $J^-$, равен $2{,}81 \cdot 10^4$ *л/моль см* при 335 *мμ* и не зависит от т-ры и *P*. Константа равновесия $K = [J_2][J^-]/[J_3^-]$ убывает на ~20% при увеличении *P* на 1000 *атм*; отсюда изменение парц. мол. объема при диссоциации комплекса составляет ~5,4 *см³/моль*, что близко к вычисляемому из ионных и мол. радиусов реагентов (4,92 *см³/моль*); вследствие отсутствия изменения суммы зарядов при диссоциации комплекса энергия сольватации почти не зависит от *P*. Из зависимости константы диссоциации $J_3^-$ от т-ры вычислено, что $\Delta H \approx 5$ *ккал/моль* и мало изменяется при росте *P*.
И. Рысс

**34161. Исследование равновесий с участием полианионов. I. Изополиванадаты в кислой среде. Рос-**

**сотти, Россотти** (Equilibrium studies of polyanions. I. Isopolyvanadaten in acidic media. Rossotti F. J. C., Rossotti Hazel), Acta chem. scand., 1956, **10**, № 6, 957—984 (англ.)

Методом потенциометрич. титрования р-рами NaOH или $NaHCO_3$ исследовались $V_2O_5$ в $HClO_4$. Измерения конц-ии ионов $H^+$ производились с помощью стеклянного электрода при 25°. В каждой серии опытов общая конц-ия V сохранялась постоянной, конц-ия $ClO_4^-$ была равна 1 *M* (в некоторых опытах 3 *M*). Среднее число OH-групп, приходившихся на $VO_2^+$ ($z$), находилось из соотношения: $z = (h - H)/B$, где $h$ и $H$, соответственно, равновесная и аналитич. конц-ия ионов $H^+$, а $B$ — общая конц-ия V. Кривые $z(\lg h)_B$ не совпадают при различных значениях $B$, что свидетельствует о наличии полимеризации. Совпадение этих кривых при низких и высоких значениях pH свидетельствует об отсутствии полимеризации в этих условиях. Для участка с образованием полимерных соединений применялись методы обработки эксперим. данных, предложенные Силленом (РЖХим, 1955, 13801, 13802). Наиболее вероятно образование $(VO_2)_{10}(OH)_{14}^{4-}$. Константа равновесия р-ции $10VO_2^+ + 14H_2O = (VO_2)_{10}(OH)_{14}^{4-} + 14H^+$ найдена различными методами; ее логарифм равен $-6{,}75 \pm 0{,}15$ в 1*M* р-ре перхлората и $-5{,}5 \pm 0{,}15$ в 3*M* р-ре перхлората. Рассмотрены методы вычисления констант диссоциации: $H_2V_{10}O_{28}^{4-} \cdot aq = HV_{10}O_{28}^{5-} \cdot aq + H^+$ и $HV_{10}O_{28}^{5-} \cdot aq = V_{10}O_{28}^{6-} \cdot aq + H^+$. Логарифмы констант равновесия этих р-ций соответственно равны: в 1 *M* р-ре перхлората $-3{,}6 \pm 0{,}3$ и $-5{,}8^{-2} \pm 0{,}1$; в 3 *M* р-ре перхлората $-3{,}5 \pm 0{,}3$. В интервале pH от $-0{,}5$ до 1,3 единственной существующей формой можно считать ион $VO_2^+$. Этот вывод подтверждается данными спектрофотометрич. исследований авторов. К. Яцимирский

34162. **Сравнительное изучение комплексов металлов с винной, янтарной и диметоксиянтарной кислотами. Пятницкий И. В., Гендлер С. М.,** Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 8, 2137—2148

По данным фотометрич. исследования при 465 $m\mu$ $Fe(3+)$ образует с винной к-той (I) комплекс состава 1 : 1. Судя по зависимости оптич. плотности р-ра от его pH, р-ция между I и $Fe(3+)$ в кислой среде сопровождается вытеснением 2 ионов $H^+$ и частичным замещением атома H. Этот факт, а также преимущественный перенос $Fe(3+)$ к катоду в виннокислом р-ре с pH 3 согласуется со следующим возможным строением тартратного комплекса; Fe—OOC—CH(OH)CH(OH)COO)+, имеющим константу нестойкости, равную $4{,}55 \cdot 10^{-8}$. Комплексы аналогичного строения с $Fe(3+)$ образуют также янтарная (II) и диметоксиянтарная (III) к-ты. Константы нестойкости комплексов II и III равны соответственно $3{,}2 \cdot 10^{-8}$ и $8{,}2 \cdot 10^{-7}$. В образовании всех этих комплексов, устойчивых только до pH 4,2—4,6, принимают участие только карбоксильные группы к-т; влияние атомов H и O оксигрупп здесь еще не сказывается. При электролизе комплексы $Fe(3+)$ с I, II и III мигрируют в основном к катоду. При доведении pH р-ра до 5 комплекс $Fe(3+)$ с III перемещается к аноду, что авторы связывают с изменением строения комплекса, вследствие которого I и III препятствуют осаждению $Fe(OH)_3$ при pH 4 — 7. В этом интервале pH с I образуется комплекс $FeC_4H_2O_6^-$ (РЖХим, 1956, 19011). С III образуется комплекс с предполагаемым отношением $Fe(3+) : III = 1 : 2$. Следовательно, введение метокси-группы в молекулу II повышает способность к комплексообразованию. Добавки II не препятствуют осаждению $Fe(OH)_3$ из р-ра с pH 4—7, так как строение комплекса $Fe(3+)$ с II с повышением pH не изменяется. Н. Полянский

34163. **Стерически затрудненное образование комплексов металлов. Шварценбах, Ханда** (Sterisch behinderte Metallkomplexbildung. Schwarzenbach G., Honda M.), Chimia, 1956, **10**, № 11, 261—262 (нем.)

Продукт конденсации En с двумя молекулами ацетилацетона (AC) предпочтительно присоединяется к катионам металлов так, чтобы 4 атома (N, N, O и O) и образуемые циклы лежали в одной плоскости; поэтому AC особо прочно присоединяется к катионам с квадратной координационной сферой (2-валентные Cu, Ni, Pd, Pt); в комплексах с Co остаются свободными 2 координационных места, находящихся в *транс*-положении. Аналогичное копланарное расположение циклов не может быть достигнуто в комплексах продукта конденсации 1,2-диаминоциклогексана (DC), так как отталкиваются группы $CH_3$ и кольцо циклогексана; для *транс*-DC это стерич. препятствие сильнее, чем для *цис*-DC. Прочность комплексов убывает в ряду M (AC) > M (*цис*-DC) > M (*транс*-DC) и в ряду M (2+) : Pt > Pd > Cu > Ni > Co; не получены комплексы *транс*-DC с Co, Ni и Cu и комплекс *цис*-DC с Co. Цвет Cu (AC) (фиолетовый) и Cu-(*цис*-DC) (зеленый) отличаются от цветов прочих комплексов (желтые; Ni (*цис*-DC) оливково-коричневый). Предположено, что цвет комплексов объясняется электронным переходом внутри *d*-орбит, становящимся возможным благодаря снятию вырождения пяти 3*d*-состояний полем адденда; различие цветов комплексов Cu объяснено тем, что Cu(AC) имеет квадратную, а Cu-(*цис*-DC) пирамидальную форму. Такое же изменение цвета вызывается присоединением пятого адденда — $Cu(AC) \cdot H_2O$, окрашен в зеленый цвет. И. Рысс

34164. **Равновесия с участием многоядерных комплексов. Силлен** (On equilibria with polynuclear complexes. Sillén Lars Gunnar), Recueil trav. chim., 1956, **75**, № 6, 705—710 (англ.)

Для изучения гидролиза ионов металлов могут быть использованы ранее описанные автором методы (РЖХим, 1955, 13801, 13802). Общая ф-ла продуктов гидролиза имеет вид $M((OH)_tM)_n$, где $t$ — постоянная, а $n$ — переменная, принимающая только целочисленные значения. Приведена таблица с указанием образующихся при гидролизе форм ионов указанного типа для ряда металлов и соответствующие константы равновесия. Tl(3+) и Hg образуют простые гидроксокомплексы, Bi, Fe(3+), In, Sc, $UO_2^{2+}$, V(4+) и Cu образуют многоядерные комплексы с $t = 2$; U(4+), Th и Al — такие же комплексы с $t = 3$. К. Яцимирский

34165. **Равновесия в системах с образованием многоядерных комплексов. IV. Переход от многоядерных к одноядерным продуктам. Бидерман, Силлен** (On equilibria in systems with polynuclear complex formation. IV. The transition from polynuclear to mononuclear products. Biedermann George, Sillen Lars Gunnar), Acta chem. scand., 1956, **10**, № 6, 1011—1019 (англ.)

При низких общих конц-иях компонента B ($C_B$) кривые $Z(\lg a)_{C_B}$ оказываются непараллельными, а $Z$ не является функцией, однозначно определяемой величиной $a^t C_B$ (РЖХим, 1955, 13801, 13802). $Z$ — среднее число аддендов A, приходящееся на 1 атом B в комплексах типа $B(A_tB)_n$, $a$ — равновесная конц-ия A. Эти отступления объясняются образованием одноядерных комплексов типа $A_iB$, характеризующихся константами устойчивости $\beta_i$. Вводится новая функция $B$, определяемая из ур-ния: $B = C_B k \beta_1^{-t}$, где $k$ — ступенчатая константа устойчивости многоядерных комплексов типа $B(A_tB)_n$. Если в системе образуются только многоядерные комп-

лексы указанного типа, то все точки графика $Z(\lg a^t B)_B$ укладываются на одну кривую (граничная кривая для многоядерного механизма) ($\alpha = \beta_1 a$), при наличии же одноядерных комплексов наблюдается серия кривых. Если в системе образуются только одноядерные комплексы, то все точки укладываются на одну кривую на графике $Z(\lg \alpha)_B$, серия кривых наблюдается при наличии многоядерных комплексов. При высоких общих конц-иях B доминируют многоядерные комплексы, при низких — одноядерные. Приводятся графич. и аналитич. методы вычисления констант устойчивости в рассматриваемых случаях по эксперим. данным. Часть III, РЖХим, 1956, 57792. К. Яцимирский

**34166. Взаимодействие кремния с хлористой медью. II. Кольшюттер, Клумп** (Umsetzung von Silicium mit Kupfer(I)-chlorid. II. Kohlschütter H. W., Klump O.), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1956, 286, № 5-6, 193—204 (нем.)

Изучено скачкообразное повышение т-ры при нагревании смеси Si и CuCl (часть I, РЖХим, 1957, 3837). В вакууме т-ра скачка (ϑ) равна 222 ± 2,0°; предварительное длительное нагревание смеси в вакууме при более низких т-рах и освобождение от летучих продуктов р-ции незначительно повышает ϑ, причем определенная по кол-ву полученного летучего хлорида Si степень превращения реагентов мало влияет на ϑ. После предварительного нагревания смеси в атмосфере $N_2$ или Ar образования летучего хлорида Si не обнаруживается, но ϑ растет. Эти явления объяснены авторами пассивированием Si образованием нелетучих поверхностных хлоридов Si; образованию их в атмосфере инертного газа способствует медленность удаления летучих хлоридов за счет диффузии с поверхности Si. Скачок т-ры является результатом интенсивного протекания ряда р-ций, в том числе р-ций разрушения пассивирующих Si продуктов действием Cu и CuCl. И. Рысс

**34167. Синтетические исследования минералов. 2. О действии вольфрамата натрия на карбонат кальция. Умэгаки, Касиваги, Хабара** (Synthetische Untersuchungen von Mineralien. Nr. 2. Über die Einwirkung Natriumwolframat auf Calciumkarbonat. Umegaki Yoshiharu, Kashiwagi Hideharu, Habara, Toshiyuki), J. Sci. Hiroshima Univ., 1954, C1, № 2, 79—84 (нем.)

С применением метода дифференциально-термич. анализа исследовалось взаимодействие между $CaCO_3$ и $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ при нагревании. Рентгенографич. исследование (дебаеграммы) продуктов р-ции показало частичное сходство некоторых из них с шеелитом. В. Щ.

**См. также:** Элементы и простые в-ва 33641, 34888. Строение и св-ва молекул и кристаллов 33579, 33594, 33606, 33607, 33652—33656, 33658, 33659, 33661—33665, 33802. Кинетика и механизмы неорг. р-ций 33957, 33966, 33971, 33975—33985, 34018. Комплексные соед. 33511—33513, 33549, 33581—33583, 33619, 33910, 33930, 33986, 34054, 34409, 34427, 34646, 34648. Системы: металлич. 33906; солевые 33911, 33912, 33914, 33917. Синтез неорг. соединений 34274, 34901, 34917, 34925, 34926, 34928, 34930, 35020, 35022, 35058, 35079, 35696. Др. вопр. 33920, 34881

## КОСМОХИМИЯ. ГЕОХИМИЯ. ГИДРОХИМИЯ

Редакторы *Г. Г. Воробьев, М. С. Яншина*

**34168. Появление гидроксильной системы Мейнеля в ночном свечении атмосферы. Бейтс, Моисевич** (Origin of the Meinel hydroxyl system in the night airglow. Bates D. R., Moiseiwitsch B. L.), J. Atmos. and Terr. Phys., 1956, 8, № 6, 305—308 (англ.)

Показывается, что выдвинутая Красовским (Prog. Phys. Sci., 1954, 54, 469 и 481) гипотеза для объяснения появления в спектре излучения ночного неба гидроксильной системы Мейнеля, связанная с колебательно-возбужденным кислородом, неприемлема вследствие маловероятных допущений. Возражения Красовского против гипотезы Герцберга ($H + O_3 \rightarrow OH + O_2$, $OH + O \rightarrow O_2 + H$) полагаются неосновательными и частично происходящими из ошибок вычислений. В. Дианов-Клоков

**34169. Некоторые земные соотношения и минералы метеоритов. Леонард** (Some terrestrial relations and minerals of meteorites. Leonard Frederick C.), Meteoritics, 1955, 1, № 3, 317—324 (англ.)

**34170. Изучение радиоактивности металлических метеоритов фотографическим методом. Дёйч, Хаутерманс, Пиччотто** (Étude de la radioactivite de météorites métalliques par la méthode photographique. Deutsch S., Houtermans F. G., Picciotto E. E.), Geochim. et cosmochim. acta, 1956, 10, № 3, 166—184 (франц.)

Изучена радиоактивность двух образцов железных метеоритов Toluca и Carbo методом ядерных фотоэмульсий. Описана методика работы. Анализ распределения пробегов α-частиц показал, что 85% α-частиц обусловлены загрязнением поверхности образца полонием. Большая часть фона относится, по-видимому, к Rn атмосферы. Вследствие большого фона и значительных поверхностных загрязнений можно указать только верхний предел конц-ий U и Th, который для обоих образцов равен: $U < 0{,}6 \cdot 10^{-8}$ *г/г* (если принять Th = 0) и $Th < 2 \cdot 10^{-8}$ *г/г* (если принять U = 0). Эти значения очень близки к величинам, полученным группой Панета для данных метеоритов. Определена также максим. величина для конц-ии и в троилите Toluca — $10^{-7}$ *г/г*. Л. Афанасьева

**34171. Химические процессы большого масштаба в земной коре. Ранкама** (Les processus chimiques «en grand» dans la croute terrestre. Rankama K.), Colloq. internat. Centre nat. rech. scient, 68. Paris, 1955, 273—283 (франц.)

Автором создана теория геохим. дифференциации, согласно которой в земной коре со времени ее образования непрерывно протекают процессы концентрирования элементов — «гранитофилов» в верхней, силикатной части земной коры, и «гранитофобов» — в более глубокой железо-магниевой части ее. Возраст земной коры (3,5 млрд. лет) достаточен для полной гранитизации верхней части коры; при этом максимум гранитизации приходится на средний докембрий (2,5—1,5 млрд. лет). Для выяснения деталей хим. дифференциации очень плодотворно применение методов термодинамики и ядерной физики. Л. Афанасьева

**34172. Геохимическое значение параэлементов. Уклонский А. С.**, Зап. Узбекист. отд. Всес. минералог. о-ва, 1955, вып. 8, 13—25

Учение о параэлементах применимо для поисков минералов и отдельных элементов. Приводятся данные о параэлементах гранитных пегматитов и гидротермальных рудных полей Кураминского хребта. А. Попов

**34173. Параэлементы редких щелочей. Уклонский А. С.**, Докл. АН УЗССР, 1956, № 9, 9—12 (рез. узб.)

Рассмотрены параэлементы Li, Bb и Cs. Г. Воробьев

**34174. К вопросу о перемещенных минералах. Уклонский А. С.,** Тр. Среднеаз. ун-та, 1956, вып. 82, 3—13

Автор приводит примеры так называемых перемещенных минералов, подразумевая под ними категорию, промежуточную между первичными и вторичными минералами, в пределах рудного контура. Переотложенные минералы являются частным случаем перемещенных. Г. Воробьев

**34175. Заметки по геохимии германия. Ониси** (Notes on the geochemistry of germanium. Onishi Hiroshi), Bull. Chem. Soc. Japan, 1956, **29**, № 6, 686—694 (англ.)

Германий определялся в более 100 образцах горных пород из различных мест земного шара, и в том числе в 18 метеоритах (хондритах). Часть образцов попутно анализировалась на $SiO_2$. Получены следующие значения содержания Ge в % (в скобках — кол-во образцов): хондриты (18) 0,9—1,24, среднее $1{,}06 \cdot 10^{-3}$; гранитные породы (43) 0,7—1,8, среднее $1{,}3 \cdot 10^{-4}$; нейтр. породы (12) 0,9—2,0, среднее $1{,}5 \cdot 10^{-4}$; базальты и диабазы (15) 1,0—1,7, среднее $1{,}3 \cdot 10^{-4}$; габбро (20) 0,8—1,8, среднее $1 \cdot 10^{-4}$; граувакки $0{,}9—3{,}5 \cdot 10^{-4}$; песчаники $0{,}8—1{,}6 \cdot 10^{-4}$, глинистые сланцы $1{,}4—1{,}7 \cdot 10^{-4}$; красные океанические глины Тихого океана $1{,}4—1{,}6 \cdot 10^{-4}$. Несколько пониженное содержание Ge в магматич. породах объясняется частичным уходом этого элемента из магмы с эманациями и гидротермальными р-рами. Кларк Ge в литосфере составляет $1{,}5 \pm 0{,}5 \cdot 10^{-4}$%. Г. Воробьев

**34176. Дискуссия по статье Хорберг «Определения возраста по радиоуглеродному методу и проблемы хронологии плейстоцена в долине Миссисипи». Ру Ответ. Лайтон** (Radiocarbon dates and pleistocene chronological problems in the Mississippi Valley region: by Horberg. A discussion. Ruhe Robert V.— A reply. Leighton Moris M.), J. Geol., 1956, **64**, № 2, 191—194 (англ.)

К РЖХим, 1956, 12664.

**34177. О химической формуле корнерупина. Горбов А. Ф.,** Тр. Всес. н.-и ин-та галургии, 1956, вып. 32, 407—409

По 9 опубликованным анализам автор определяет следующие пределы состава корнерупинов (в%): $SiO_2$ 29.30—31.09, $Al_2O_3$ 35.80—42.21, $Fe_2O_3$ до 3,30, $B_2O_3$ 2,50—3,59, MgO 10,90—22,51, FeO 2,55—12,22, CaO 0,06—0,51, $Na_2O$ следы — 1,60, $K_2O$ следы — 0,60, $TiO_2$ 0,19—0,51, $Cr_2O_3$ до 0,06, $P_2O_5$ 0,08—0,12, $H_2O+$ 0,10—1,07. Отмечаются постоянные кол-ва $B_2O_3$ и в некоторых случаях $H_2O$. MgO и FeO взаимно замещают друг друга. $Fe_2O_3$ присутствует в качестве изоморфной подмеси к $Al_2O_3$. Все приведенные анализы укладываются в один непрерывный ряд, крайними членами которого являются: $(Mg, Fe)_{12}Al_{14}B_2Si_{10}O_{56}$ (Мадагаскар) и $(Mg, Fe)_9Al_{16}B_2Si_{10}O_{56} \cdot H_2O$ (Наталь). Таким образом, корнерупин представляет собой боралюмосиликат, по сложности приближающийся к грандидьериту и турмалину, отличаясь более низким содержанием B, Ca и щелочей. Г. Воробьев

**34178. Радий в марганцовых стяжениях. Крёлль** (Radium in manganese crusts. Kröll Viktor St. Göteborgs. kgl. vetenskaps- ochvitterhets-samhäl. handl., 1955, **B6**, № 13, 10 pp.) (англ.)

Произведено определение содержания Ra, Mn и Fe в марганцовых стяжениях, отобранных в северной части Тихого океана. Кол-во Ra колеблется от 0,5 до $41{,}5 \cdot 10^{-12}$ *г/г*, уменьшаясь от наружных слоев к внутренним, при содержании $MnO_2$ до 50,8%. Скорость роста слоев, рассчитанная из отношения Ra : Mn, колеблется для верхних слоев от 0,7 до 5,9 *мм* в 1000 лет, для нижних — от 0,7 до 65 *мм* в 1000 лет. Л. Кузьмина

**34179. Антофиллит из Прега близ Краубаха (Штирия) в Австрии. Бехерер, Браунер** Anthophyllit von Preg bei Kraubath (Stmk.) (Österr.) Becherer K., Brauner K.), Anz. Österr. Akad. Wiss. Math.-naturwiss. Kl., 1955, **92**, № 1-15, 196—197 (нем.)

Кратко сообщается о результатах оптич., хим. и рентгеноструктурных исследований. Хим. состав (в %): $SiO_2$ 54,54, $Al_2O_3$ 0,59, $TiO_2$ 0,03, $Fe_2O_3$ 3,22, FeO 6,72, MgO 29,00, MnO 0,020, CaO 0,85, $Na_2O$ 0,60, $K_2O$ 0,78, $H_2O$ 3,20. Ф-ла $(OH)_2$ (Ca, Na, K, Mn) $<_{0,5}$. $(Mg, Fe^{2+}, Ti)_7[Si, Al)_8O_{22}]$. Р. Хмельницкий

**34180. Определение среднего содержания анортита в зонарных промежуточных плагиоклазах. Юнг** (Die Bestimmung des mittleren An-Gehaltes in zonargebauten intermediären Plagioklasen. Jung Dieter), Neues Jahrb. Mineral. Monatsh., 1955 (1956), № 12, 265—267

Описан способ определения среднего содержания анортита в зонарных плагиоклазах с использованием метода Риттманна (Rittmann A., Schweiz. mineral und petrogr. Mitt., 1929, **9**, № 1). Исследованы плагиоклазовые вкрапленники в толеитах Саарской области. Во всех случаях среднее содержание анортита лежит в пределах 49—50%. Л. Афанасьева

**34181. Изучение основных плагиоклазов из зоны Иврея. Егер, Хуттенлохер** (Beobachtungen an basischen Plagioklasen der Ivrea-Zone. Jäger Emilie, Huttenlocher Heinrich), Schweiz. mineral. und petrogr. Mitt., 1955, **35**, № 1, 199—207 (нем.)

Приведены результаты микроскопич., хим. и рентгенографич. изучения плагиоклазов из диорито-габброидного комплекса Анзола в долине р. По. Хим. состав плагиоклаза с 76% анортита (в %): $SiO_2$ 49,36, $Al_2O_3$ 32,57, $Fe_2O_3$ 0,20, $Na_2O$ 2,81, CaO 15,31, $K_2O$ 0,01, MnO 0,007, $H_2O-$ 0,00, сумма 100,27. А. Гарибянц

**34182. Новый минеральный вид: везиньеит $Cu_3Ba(VO_4)_2(OH)_2$. Гиймен** (Une nouvelle espèce minérale: la vésigniéite $Cu_3Ba(VO_4)_2(OH)_2$. Guillemin Claude), C. r. Acad. sci., 1955, **240**, № 24, 2331—2333 (франц.)

При исследовании природных ванадатов меди установлено, что образцы кальциофольбортита из Фридрихсроде (Тюрингия) и большинство образцов фольбортита из Урала принадлежат к новому минер. виду с ф-лой $Cu_3Ba(VO_4)_2(OH)_2$. В честь полковника Везинье автор назвал этот вид везиньеитом (B). В образует скопления пластинчатых кристаллов, очень похожих на фольбортит. Цвет варьирует от зелено-желтого до темного оливково-зеленого. Блеск стеклянный. Уд. в. $4{,}05 \pm 0{,}03$, твердость 3—4. Оптич. свойства: двуосный, (—); $2V \sim 60°$; $N_p = 2{,}04$; $N_m = 2{,}07$; $N_g = 2{,}08$. Хим. состав B из Фридрихсроде (в %): CuO 37,6; BaO 23,9; $V_2O_5$ 31,2; $H_2O+$ 3,5; нерастворимый остаток 3,3; сумма 99,5. Месторождения B: 1) Фридрихсроде, Тюрингия — с марганцевыми рудами; 2) Агалик, Узбекистан в кварцевом песчанике; 3) Молотов, Урал — в песчанике с крупными кварцевыми зернами; 4) Долина Парадокс, графство Монтроз, штат Колорадо. Автор считает, что ванадат Cu и Ba, описанный Гиллебрандом и Мервином в 1924 г., также является B. В. Красинцева

**34183. Спектрохимическая характеристика гранитов 1. Двуслюдяные граниты Ла-Вильдер и Геэнно. Едваб (Морбиан, депар. Франции)** (Caractérisation spectrochimique des granites. 1. Granites a deux micas de Guéhenno et de La Villeder (Morbihan, France). Jedwab J., Bull. Soc. belge géol. paléontol. et hydrol., 1955, **64**, № 3, 526—534 (франц.)

Экспрессным спектральным методом определено содержание Li и Sn в мусковитах, биотитах и полевых

шпатах, извлеченных из 41 образца в двух гранитных массивах Геэнно и Ла-Вильдер. Отмечается довольно заметное различие средних конц-ий Li и Sn для этих двух гранитов. Установлено, что содержание Sn в полевых шпатах тесно связано с близостью оруденения. в то время как для слюд такой связи не наблюдается. Конц-ия Li в полевых шпатах также заметно возрастает вблизи оловянного оруденения. Л. Афанасьева

34184. **Определение возраста гранитов Фихтенгебирге аргоновым методом. Ноддак, Цейтлер** (Altersbestimmungen an Graniten des Fichtelgebirges nach der Argonmethode. Noddack W., Zeitler G.), Z. Elektrochem., 1954, **58**, № 8, 643—646 (нем.)

Из соотношения Ar : $K^{40}$ определен возраст 2 стассфуртских сильвинов и 5 гранитов горного района Фихтенгебирге (Германия). Полученные величины конц-ий (в *г/г*): для сильвинов — Ar 4,30—4,42 · $10^{-7}$, K 0,516, $K^{40}$ 6,14 · $10^{-5}$; для гранитов — Ar 6,89—7,55 · $10^{-8}$, K 0,039—0,043, $K^{40}$ 4,64—5,12 · $10^{-6}$. Вычисленный возраст: сильвинов — 1,09 — 1,13 · $10^8$, гранитов — 2,15 — 2,45 · $10^8$ лет. Если предположить дополнительное поступление Ar из атмосферы за счет окклюзии (изотопный состав Ar не анализировался), найденные величины возраста являются несколько завышенными. Г. Воробьев

34185. **Тектиты, метеорное стекло. Стэр** (Tektites, meteoric glass. Stair Ralph), Discovery, 1956, **17**, № 10, 408—413 (англ.)

Тектиты отличаются по составу от изверженных пород и искусств. стекол. Тектиты различных классов: биллитониты (*1*), австралиты (*2*), филиппиниты (*3*), индошиниты (*4*), бедиазиты (*5*), молдавиты (*6*), Дарвиново стекло (*7*) и Ливийское стекло (*8*) имеют состав (в %), близкий к составу некоторых осадочных пород: $SiO_2$ *1*—70,30, *2*—70,62, *3*—71,20, *4*—72,26, *5*—77,76, *6*—80,73, *7*—86,34, *8*—97,59; $Al_2O_3$ *1*—12,77, *2*—13,48, *3*—13,52, *4*—13,18, *5*—13,30, *6*—9,61, *7*—7,82, *8*—1,54; $Fe_2O_3$ *1*—0,53, *2*—0,85, *3*—0,59, *5*—0,37, *7*—0,63, *8*—0,11; FeO *1*—5,43, *2*—4,44, *3*—3,89, *4*—5,32, *5*—3,36, *6*—1,93, *7*—2,08, *8*—0,23, MgO *1*—3,74, *2*—2,42, *3*—2,23, *4*—2,15, *5*—1,19, *6*—1,59, *7*—0,92, *8* — следы; CaO *1*—2,37, *2*—3,09, *3*—3,40, *4*—2,42, *5*—0,04, *6*—2,13, *7*—0,05, *8*—0,38; $Na_2O$ *1*—1,73, *2*—1,27, *3*—1,59, *4*—1,43, *5*—1,41, *6*—0,37, *7*—0,15, *8*—0,34; $K_2O$ *1*—2,48, *2*—22,2, *3*—1,84, *4*—2,15, *5*—1,97, *6*—3,69. *7*—0,87; $H_2O$ *1*—1,08, *2*—0,07, *3*—0,63, *4*—0,20, *5*—0,02, *6*—0,02, *7*—0,46, *8*—0,10; $TiO_2$ *1*—0,50, *2*—0,90, *3*—0,92, *4*—0,99, *5*—0,76, *6*—0,32, *7*—0,52, *8*—0,21; MnO *1*—0,13, *2*—0,42, *3*—0,08, *4*—0,10, *5*—0,01, *6*—0,07, 8 — следы. Тектиты могли образоваться из поверхностных слоев планеты, давшей начало метеоритам. А. Явнель

34186. **Некоторые данные о химизме гранитоидов Горно-Алтайского района. Айталиев Ж. А.**, Тр. Алтайск. горно-металлург. н.-и. ин-та, 1956, **3**, 50—58

Кратко описаны 6 (из 15) гранитных массивов, прорывающих нижнесилурийские и девонские осадочно-метаморфич. породы. Приведены 10 хим. анализов биотитовых, биотито-роговообманковых, двухслюдных, порфировидных, микроклиновых грано-диоритовых разностей гранитоидов. На основании хим., геологич. и петрографич. данных отражается связь гранитоидов Горно-Алтайского и Калба-Нарымского районов. Г. Воробьев

34187. **Возникновение рапакивиобразных и щелочных гранитоидов при взаимодействии гранофировой магмы с диабазами. Чумаков А. А.**, Докл. АН СССР, 1956, **110**, № 6, 1073—1076

Приведен хим. анализ рапакивиобразного гранита. Г. Воробьев

34188. **Явления микроклинизации в гранитоидах Таймыра. Грум-Гржимайло О. С.**, Тр. Всес. аэрогеол. треста, 1956, вып. 2, 183—189

На примере интрузива гранитоидов, прорывающего хлоритовые сланцы и метаморфизованные песчаники верхнего протерозоя, показывается, что процессы калиевого метасоматоза (микроклиновые гнейсы и пигматиты) проявляются среди пород, относимых обычно к так называемым микроклиновым гранитоидам. Приведены результаты 3 хим. анализов исследованных пород из центральной части и зоны контакта. Г. Воробьев

34189. **Некоторые особенности петрогенезиса формации малых интрузий послеверхнеюрского возраста в одном из районов Восточного Забайкалья. Бородаевская М. Б.**, Изв. АН СССР. Сер. геол., 1956, № 6, 70—91

Изучена геология и петрография малых интрузий, находящихся в следующем возрастном взаимоотношении: 1) гранодиорит — порфиры, 2) кварцевые диоритовые порфириты, 3) диоритовые порфириты, 4) лейкократовые гранит-порфиры, 5) меланократовые гранит-порфиры. 6) гибридные порфиры. 7) энстатитовые порфириты. Приведены данные 27 хим. анализов названных пород. Воспроизводятся условия и механизм их образования. Г. Воробьев

34190. **Химические особенности четвертичных вулканических туфов и туфолав Армении. Ширинян К. Г.**, Изв. АН АрмССР, Физ.-матем., естеств. и техн. н., 1956, **9**, № 8, 89—94 (рез. арм.)

Приведены пределы хим. состава по 30 анализам четвертичных вулканич. продуктов района горы Арагац (в %); туфы $SiO_2$ 56, 60—66,00; $TiO_2$ 0,20—1,00; $Al_2O_3$ 16,05—19,73; $Fe_2O_3$ 0,52—5,87; FeO 0,28—2,75; MnO 0,03—0,11; MgO 0,76—2,08; CaO 2,17—7,25; $Na_2O$ 2,72—5,66; $K_2O$ 2,40—4,44; туфолавы $SiO_2$ 58,00—66,76; $TiO_2$ 0,34—0,90; $Al_2O_3$ 16,26—18,30; $Fe_2O_3$ 2,88—4,00; FeO 0,38—1,14; MnO 0,05—0,12; MgO 1,00—1,99; CaO 1,86—6,55; $Na_2O$ 3,84—5,41, $K_2O$ 3,36—4,63. По составу все породы относятся к ряду: андезит — андезито-дацит — трахидацит — щел.-зем.-трахит и реже трахиандезит, т. е. к производным кислой магмы. Отмечается общая обедненность железом, ненасыщенность или пересыщенность алюминием, равное содержание Mg и свободной извести в темно-цветной части пород и постоянное кол-во щелочей с незначительным превышением Na над K. Приведена вариационная диаграмма. Г. Воробьев

34191. **Геохимическое изучение вулканов Японии. 34. Содержание ванадия в вулканических породах районов к западу от вулканической зоны Фудзи. 35. Содержание ванадия в вулканических породах к северу от вулканической зоны Фудзи. Кацура** (本邦火山の地球化學的研究. その34. 富士火山帶以西の地方の火山岩のバナジウム含有量. その35. 富士火山帶以北の地方の火山岩のバナジウム含有量.桂敬), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure chem. Sec., 1956, **77**, № 7, 1076—1081; № 8, 1196—1201 (японск.)

*34.* Определено содержание V, Fe, Mg и $SiO_2$ в вулканич. породах района к западу от вулканич. зоны Фудзи. Некторые из этих проб подвергнуты полному силикатному анализу. Пределы содержания V (в %) 0,002—0,03, среднее содержание в базальтах 0,022 (в зоне Фудзи 0,036), в андезитах 0,009 (0,001—0,022). Для всех вулканич. пород этого района характерна меньшая, по сравнению с вулканич. зоной Фудзи, величина Fe/Mg. В базальтах вулканич. зоны Фудзи, богатых ванадием, содержание (в %) Fe 10,5, Mg 2,6 отношение Fe : Mg = 4,0, в базальтах вулканич. зоны Внутреннего моря, бедных ванадием, содержание Fe 5—7%. Mg 4—7%, отношение Fe : Mg ≈ 1,0. Это явление характерно для вулканич. пород остальных районов Японии.

*35.* Определено содержание V, Fe, Mg и $SiO_2$ в 51 пробе базальтов, андезитов и кварцандезитов. Более половины всех проб подверглись полному силикатно-

му анализу. Пределы содержания V 0,001—0,32%. Среднее содержание в базальтах (в %) 0,021 (в базальтах вулканич. зоны Фудзи 0,036 и района западнее этой зоны 0,022), в андезитах 0,016 (в зоне Фудзи 0,017 и западнее ее 0,009), в кварцандезитах 0,004 (максимум 0,012 в кварцандезитах Фудзи 0,005). Как показали хим. анализы, отношение $Fe_2O_3/MgO$ в базальтах исследуемого района очень невелико (0,9—1,6) по сравнению с зоной Фудзи (2,2—2,6). В этом отношении базальты районов восточнее Фудзи сходны с базальтами западных районов. Зависимость между содержанием Fe и V установлена при содержании Fe < 8%, V < 0,03%. Она имеет такой же характер, что и в зоне Фудзи и в районах к западу от нее. При Fe > 9%, V > 0,035% зависимость между Fe и V отмечена только в вулканич. зоне Фудзи. Сообщение 33 см. РЖХим, 1957, 4168.
Л. Левип

34192. **Некоторые термические и рентгеноструктурные данные о палагоните в палагонитовых миндалекаменных диабазах западной части Вилюйской впадины.** **Гоньшакова В. И.**, Изв. АН СССР, сер. геол., 1956, № 4, 109—116

Произведено хим., оптич., термич. и рентгеновское изучение минералов группы палагонита; собственно палагонита, хлорита и хлорфеита в миндалинах палагонитовых диабазов. Названные минералы образовались в широком интервале т-р из гидротермальных р-ров путем осаждения гелеподобного в-ва. Пределы хим. состава по 4 анализам (в %): $SiO_2$ 41,04—53,34; $TiO_2$ до 0,53; $Al_2O_3$ 5,17—12,95; $Fe_2O_3$ 10.85—16.38; FeO 1,90—3,28; MnO 0,02—0,09; CaO 1,00—3,54; MgO 7,60—10,21; $Na_2O$ 0,15—2,15; $K_2O$ 0,27—7,04; $P_2O_5$ до 0,04; $H_2O+$ до 7,02; $H_2O-$ 1,22—11,41, п. п. п. до 8,29; $CO_2$ до 0,44. Проведено сопоставление полученных данных и сделаны предварительные выводы о хим. природе этих минералов.
Г. Воробьев

34193. **К геологии пегматитов и гидротермалитов Калба-Нарымского района.** **Шавло С. Г.**, Тр. Алтайск. горно-металлург. н.-и. ин-та, 1956, 3, 64—78

Описаны пегматиты (шерлово-микроклиновые, олигоклаз-микроклиновые, мусковит-олигоклаз-микроклиновые, альбитовые, эльбаито-альбитовые, слюдяно-альбитовые), грейзены (слюдяно-плагиоклазовые, слюдяно-кварцевые, турмалиново-слюдяно-кварцевые, графито-слюдяно-кварцевые), кварцево-жильные тела (кварцево-полевошпатовые, турмалино-кварцевые, турмалино-полевошпато-кварцевые, кварцевые), зоны смятия песчано-сланцевых пород с кварцевыми жилами и прожилками грейзенов, альбитизированные жильные тела аплитоидов. Установлено, что при переходе от альбитовых пегматитов — через эльбаито-альбитовые — к слюдяно-альбитовым кол-во $Al_2O_3$ и $Na_2O$ увеличивается, а K и Li — уменьшается. Приведено 6 полных силикатных анализов отдельных разновидностей пегматитов.
Г. Воробьев

34194. **Находки новых минералов в рудном районе северной части Железных гор (Соволуски и Литошиц).** **Новак, Гофман** (Výskyt nových nerostů v rudní oblasti severovýchodních Železných hor (Sovolusky o Litošice). **Novák František, Hoffman Vladimir**), Rozpr. CSAV, 1956, MPV66, № 13, 31—48 (чешск.; рез. русск., англ.)

Описаны гидротермальные образования в районе Литошиц и Соволуск в Железных горах, приуроченные к осадочно-вулканич. формации альгонского возраста. Спектроскопич. состав минералов (в %): реальгар с примесью карбоната — Al, As, Ca, Na, Si > 1; Ba, Fe, Ca, Mg, Mn, Sb, Ti 0,01—1; Ag, Cr, Cu, Ca, K, Pb, Sr, Zn, Zr < 0,01; карбонат — Al, Ca, Fe, Na, Si > 1; As, K, Mg, Mn, P, Ti 0,01—1; Ag, Ba, Co, Cr, Cu, Ga, Ni, Pb, Sn, Sr, V, Zn < 0,01; барит — Ba, Sr > 1; Al, As, Ca, Fe, Mg, Si, Ti, Zr 0,01—1; Ag, Cd, Cu, F?, Mn, Pb, Zn < 0,01; коонстедтит Fe, Mn, Si > 1; Al, B, Mg, P 0,01—1; Ag, Ba, Ca, Cu, Mo, Ni, Ti, Zn < 0,01; Ga?, Pb?; арсенопирит As, Fe > 1; Co, Sb, Si 0,01—1; Al, Ca, Cu, Mg, Mn, Ni, P, Pb, Yb, Zn < 0,01; галенит с примесью арсенопирита Pb, As, Fe > 1; Ag, Bi, Sb, Te, Al, Ca, Mg, Si 0,01—1; Cd, Cu, Mn, Ni, Sn, Ti < 0,01; пирит Fe > 1; As, Sb, Si, Zn 0,01—1; Al, Ca, Cr, Cu, Ga, Ge, Mg, Mn, Ni, Pb, Sn, Ti < 0,01. Приведены рентгенограммы некоторых минералов.
Г. Воробьев

34195. **Ассоциация никеля с киноварью.** **Моррис** (The association of nickel with cinnabar. **Morris D. F. C.**), Geochim. et cosmochim. acta, 1956, **10**, № 5-6, 322—323 (англ.)

Произведен качеств. спектральный анализ 13 образцов киновари из коллекции минералов Оксфордского ун-та. В 9 образцах из Германии, Италии, Испании и США обнаружен Ni, при вероятной чувствительности анализа, 0,0002%. В некоторых образцах обнаружены также следы Fe, Si, Sr, Ba, Al, присутствующие, вероятно, благодаря недостаточному отделению киновари от других минералов. Наличие Ni в кристаллич. решетке HgS или в виде примеси сульфида согласуется с физ.-хим. построениями Краускопфа (Krauskopf K. B., Econ. Geol., 1951, 46, 498), по которому киноварь транспортируется к месту отложения щел. сульфидными гидротермальными р-рами.
Р. Хмельницкий

34196. **О процессе отложения вещества из гидротермальных растворов.** **Бок И. И.**, Сб. научн. тр. Казахск. горно-металлург. ин-та, 1956, № 13, 5—11

Автор суммирует теоретич. представления о причинах, вызывающих отложения из гидротермальных р-ров.
М. Яншина

34197. **Кварц-микроклиновые метасоматические породы из полиметаллических месторождений Алтая.** **Хисамутдинов М. Г.**, Информ. сб. Всес. н.-и. геол. ин-та, 1956, № 4, 95—98

В ряде полиметаллич. месторождений Алтая изучены породы, принимавшиеся ранее за микрокварциты. Кол-во кварца в породе достигает 60% и более, микроклина — 40%, второстепенные минералы: серицит, хлорит, пирит и др. Характер взаимоотношения с вмещающими породами и фельдшпатизация последних указывает на их метасоматич. происхождение и служит своеобразным поисковым признаком полиметаллич. руд. Приведены данные 2 хим. анализов исследованных пород.
Г. Воробьев

34198. **К вопросу о происхождении кристаллических сланцев южной части Иртышской зоны смятия.** **Хисамутдинов М. Г.**, Материалы Всес. н.-и. геол. ин-та, 1956, вып. 8, 105—115

На основе изучения процессов метасоматоза и метаморфизма (дислокационного, контактового и регионально-контактового) воспроизводятся условия и характер образования кристаллич. сланцев Рудного и Южного Алтая. По степени прогрессивного метаморфизма различаются. 1. Сланцы осадочной серии: 1) микрокристаллич. (кварцево-хлорито-серицитовые и известково-кварцево-хлорито-серицитовые); 2) мусковито-хлоритовые и мусковито-хлоритовые альбит-порфиробластовые; 3) мусковито-хлоритовые альбит-порфиробластовые с гранатом; 4) мусковито-хлорито-олигоклазовые с биотитом и кордиеритом (переход к гнейсам); 5) биотито-олигоклазовые гнейсы; 6) биотито-амфиболовые гнейсы. 2. Сланцы зеленокаменной серии (образовавшиеся за счет изверженных пород): 1) хлоритовые и эпидот-хлоритовые альбит-порфиробластовые; 2) актинолито-хлорито-эпидотовые альбит-порфиробластовые; 3) амфиболовые альбит-порфиробластовые с эпидотом; 4) амфиболиты. Установлено, что кристаллич. сланцы являются синтектонич. образованиями, формирование которых происходило в условиях тектонич. подвижек и продолжительного подогрева в ре-

зультате контактового воздействия гранитов начального этапа калбинского интрузивного цикла.

Г. Воробьев

**34199. Окисленные руды метасоматических свинцово-цинковых месторождений Седдас-Модиццис (Сардиния) и методы их идентификации с помощью рудного микроскопа. Вуйанович** (Die Oxydationserze der metasomatischen Blei-Zink-Lagerstätte Seddas Moddizzis (Sardinien) und ihre erzmikroskopischen Identifizierungs-Methoden. Vujanović Vojislav), Neues Jarb. Mineral. Monatsh., 1956, № 4, 83—98 (нем.)

Первичными минералами в рудах являются: арсенопирит, пирит, марказит, кальцит I, кварц I, сфалерит, кварц II (главная фаза), халцедон, кальцит II, галенит, бурнонит, полибазит, кальцит III. Галенит разлагается обычно по краям зерен, реже — в направлении трещин, образуя англезит, переходящий затем в церуссит. За счет серы, выделяющейся при разложении сульфидов, по краям первичного часто осаждается дисперсный вторичный галенит. Он срастается с англезитом и церусситом, постепенно вытесняя их. Процесс разложения сфалерита захватывает всю основную массу минерала и ведет к постепенному замещению его смитсонитом. Разложение серебряных минералов не наблюдалось. Отмечено образование зональных смешанных кристаллов смитсонита и лимонита. Вторичные минералы часто дают псевдоморфозы: церуссит — по англезиту и оба они — по галениту, смитсонит — по сфалериту. В результате более 100 опытов по травлению минералов парами к-т изучены структуры некоторых вторичных минералов.

Л. Афанасьева

**34200. О биверите и его парагенезисе в зоне окисления сульфидных месторождений. Болгов Г. П.,** Изв. АН КазССР, Сер. геол., 1956, вып. 23, 63—73 (рез. казах.)

Описан биверит, $PbCu(Fe,Al)_2[SO_4]_2[OH]_6$, из метаморфизованных пирокластич., эффузивных и осадочных пород девоно-карбонового возраста в Рудном Алтае. Первичные минералы руд: сфалерит, галенит, халькопирит, блеклые руды, пирит, марказит, арсенопирит и др.; жильные минералы: кварц, карбонаты, барит и др. Пределы хим. состава биверита по 6 анализам (в %): PbO 20,8—31,0, CuO 5,0—10,0, ZnO 0,3—2,8, CaO до 0,6, MgO следы — 3,9, $Fe_2O_3$ 14,1—29,5, $Al_2O_3$ 1,4—15,45, $SiO_2$ 3,3—14,6, BaO до 3,9, $TiO_2$ 0,2 (1 опред.), $SO_3$ 12,1—22,4, $H_2O+$ 8,0—11,8, $H_2O-$ 0,59—1,05. Сводная ф-ла 0,8—1,25 PbO (Cu, Zn)O · 1—1,3 $Fe_2O_3$ · 0,1—1,5 $Al_2O_3 \cdot 2SO_3$ · 3—8,5$H_2O$. Спектральным анализом дополнительно открыты Ag, Sb, As, Bi, Ca, Mg, Ni, Sn, Ga. Получены рентгенограмма, кривая нагревания и микрофотографии шлифов. Проведена аналогия между биверитом и ярозитом и установлены общие условия их образования.

Г. Воробьев

**34201. Атакамит из Камберленда и Корнуэлла. Кингсбери, Хартли** (Atacamite from Cumberland and Cornwall. Kingsbury Arthur W. G., Harley J.), **Mineral. Mag., 1956, 31, № 235, 349—350 (англ.)**

**Краткое сообщение о новых находках атакамита ($CuCl_2 \cdot 3Cu(OH)_2$) в зоне окисления медных руд нескольких районов Камберленда и Корнуэлла.**

Г. Воробьев

**34202. О вторичном обогащении в месторождениях вольфрама Боливии. Степанов И. С.,** Сов. геология, 1956, сб. 50, 155—166

См. РЖХим, 1954, 16168.

**34203. О некоторых магнезиально-никелевых водных силикатах Нижне-Тагильского серпентинитового массива. Руковишникова И. А.** В сб.: Кора выветривания. Вып. 2, М., АН СССР, 1956, 124—178

Детально изучены следующие минералы древней коры выветривания Нижне-Тагильских серпентинитов: α-керолит, никелевый α-керолит, β-керолит, черный β-керолит, никелевый β-керолит, ферракеролит, девейлит, карпинскит, магнезиально-никелевый монтмориллонит. Применялись методы: хим., спектральный, рентгеновский, термич., микроскопич. и электронно-микроскопич. Намечены следующие ряды стадийного выветривания основных минералов серпентинита: серпофит → белый магниевый гидросиликат (изотропный) → девейлит → Mg- и Mg-Ni-монтмориллонит → темно-бурый ферригаллуазитоподобный минерал; серпентин → α-керолит → Mg- и Mg-Ni-монтмориллонит → темно-бурый ферригаллуазитоподобный минерал. Главные р-ции этого процесса 1) образование керолита: $3MgO \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O - 2Mg \rightarrow MgO \cdot SiO_2 \cdot H_2O + SiO_2 \cdot H_2O$ (опал) или $3MgO \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O + n\,SiO_2 + n\,H_2O \rightarrow 3(MgO \cdot SiO_2 \cdot H_2O) + n\,SiO_2 \cdot n\,H_2O$ (опал); 2) образование девейлита: $4(3MgO \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O) + SiO_2 \rightarrow 3(4MgO \cdot 3SiO_2 \cdot 2H_2O) + 2H_2O$; 3) образование Mg-монтмориллонита: $3(MgO \cdot SiO_2 \cdot H_2O) + SiO_2 + H_2O \rightarrow 3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot n\,H_2O$ или $3(4MgO \cdot 3SiO_2 \cdot 2H_2O) + 7SiO_2 + 2H_2O \rightarrow 4(3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot 2H_2O)$.

Г. Воробьев

**34204. Химическое изучение японских минералов, содержащих редкие элементы. Часть 46. Вторичные урановые минералы Японии. Кимура, Курода, Нагасима, Бандо. Часть 47. Самарскит из Таноками (г. Оцу), Комаба (г. Накацугава) и Минами — Ямагата (г. Исикава, преф. Фукусима). Кимура, Икава, Нагасима** (東洋産含希元素鑛物の化學的研究. その 46. 本邦各地産二次性ウラン鑛物について. 木村健二郎, 黒田和夫, 長島弘三, 坂東昭次. その 47. 大津市田ノ上, 中津川市駒場, 福島縣石川町南山形産サマルスキー石について. 木村健二郎, 井川正雄, 長島弘三), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1956, 77, № 2, 325—328; № 4, 566—570 (японск.)

*46*. Исследованы свойства и хим. состав вторичных урановых минералов — цейнерита, торбернита и отунита из пегматитов 4 районов Японии. Отунит заполняет трещины в граните в районе с. Кимбу в виде желтого порошка и желтовато-зеленых пластинчатых кристаллов величиной до 1 *мм*. Отунит в Минами — Ямагата образует желтовато-зеленые мелкочешуйчатые выделения и четырехугольные кристаллы 2—3 *мм* в поперечнике и толщиной 0,1—0,2 *мм* — в гранитных пегматитах, в пазах между кристаллами полевого шпата, в ассоциации с турмалином, монацитом и ксенотимом. Хим. состав (в %): $UO_3$ 60—62; $P_2O_5$ 14.2—15,95; CaO 6.2—6,4; CuO 0,32; $H_2O+$ 8.67; $H_2O-$ 7,65: $SiO_2$ 0,09; $Al_2O_3$ 0,13; $Fe_2O_3$ 0,17; MgO 0,14; Ra 6.2—12,0 · $10^{-8}$ *г/г*. Торбернит в Ниносэ обнаружен вместе с аутунитом в полевом шпате в виде красивых желтовато-зеленых брусчатых кристаллов размером 1—2 *мм*. Ассациирующие минералы: берилл, самарскит, циркон, смоляная обманка. Хим. состав (в %): $UO_3$ 62,31; $P_2O_5$ 15,75; CuO 8,21; $H_2O$ 13,73. Цейнерит в Миёси присутствует в грейзене в виде зеленых тонкопластинчатых четырехугольных кристаллов размером ~1 *мм*. Рудные минералы грейзена: вольфрамит, арсенопирит, медный колчедан, касситерит, золото; нерудные минералы: кварц, полевой шпат, слюды, топаз, гранат, флюорит. Хим. состав (в %): $UO_3$ 56; $As_2O_5$ 22; CuO 8,9; $H_2O$ 13. Возраст урановых минералов (50—140 тысяч лет) говорит об их вторичном происхождении.

*47*. Проведено хим. исследование самарскитов из гранитных пегматитов 3 районов Японии. Самарскит в Тоноками обнаружен вместе с топазом на стенках занорышей вместе с иттротанталитом, фергюсонитом, монацитом, ксенотимом, ортитом, гадолинитом и цирконом. Образует мелкие зерна смоляно-черного цвета со смолянистым блеском; цвет в порошке темный красновато-коричневый, уд. в. 5,7(9). Результаты хим. ана-

лиза (в %): иттротанталит — MgO 0,13; CaO 0,08; FeO 5,81; MnO 3,89; $Al_2O_3$ 2,18; $Ce_2O_3$ 1,34; $\Sigma Ce_2O_3$ $_{5,98}$ 0,90; $\Sigma Y_2O_3$ 18,61; $ThO_2$ 2,45; $UO_2$ 4,11; $SnO_2$ 0,44; $TiO_2$ 0,36; $Nb_2O_5$ 14,25; $Ta_2O_5$ 40,40; $SiO_2$ 1,24; $H_2O^-$ 0,19; сумма 96,38; самарскит — MgO 0,03; CaO 0,55; BeO 0,02; FeO 3,65; MnO 4,50; $Al_2O_3$ 0,94; TR 16,96; $ThO_2$ 1,06; $UO_2$ 11,45; $Fe_2O_3$ 1,77; $SnO_2$ 1,95; $ZrO_2$ 2,46; $TiO_2$ 1,29; $Nb_2O_5 + Ta_2O_5$ 46,34 (Nb : Ta = 3 : 2); $WO_3$ 5,23; $H_2O^+$ 0,77; $H_2O^-$ 0,23; сумма 100,11. Самарскит в Комаба имеет низкий уд. в. 4,84. Хим. состав трех проб, взятых из одного небольшого рудного тела, различен (в %): MgO 0.21—0.38; CaO 1,38—2.30; BeO следы — 0.47; MnO 1.79—2.34; $Al_2O_3$ 0,87—3,08; $Fe_2O_3$ 5.46—8.74; TR 15,22—19,53; $U_3O_8$ 7.42—11,34; $SuO_2$ 0.70—1.43; $TiO_2$ 2,56—4.68; $ZrO_2$ 1,08—4,78; $(Nb, Ta)_2O_5$ 35.87—43,12; $WO_3$ 4.69—6,65; $SiO_2$ 1,53—1,90; $H_2O^+$ 3,30—5,46; $H_2O^-$ 0,87—0,94. Отмечается высокое содержание Zr и W. Самарскит в Минами — Ямагата по внешнему виду напоминает фергюсонит, образуя столбики длиной до 4 *см* в лабрадорите. Уд. в. 5,98. Хим. состав (в %): MgO 0,52; CaO 1,25; SrO 0,02; BeO 0,45; FeO 7,71; $Al_2O_3$ 1,82; $Ce_2O_3$ 0,04; $\Sigma Ce_2O_3$ 1,84; $\Sigma Y_2O_3$ 10,51; $ThO_2$ 0,85; $U_3O_8$ 12.52; $ZrO_2$ 1,31; $SnO_2$ 1,83; $TiO_2$ 1,12; $Nb_2O_5 + Ta_2O_5$ 57,52; SiO2 0,33; $H_2O^+$ 0,26; $H_2O^-$ 0,15; сумма 100,04. Часть 45 см. РЖХим, 1956, 19054.

Л. Левин

34205. **Связывание урана гуминовыми кислотами и меланоидинами. Манская С. М., Дроздова Т. В., Емельянова М. П.,** Геохимия, 1956, № 4, 10—23

Показаны возможные пути связывания и переноса U различными формами природных органич. соединений: фульвокислотами (I), гуминовыми к-тами (II), меланоидинами (III). При взаимодействии р-ров солей уранила с I или II могут образоваться фульваты и гуматы уранила различной растворимости, в зависимости от pH р-ров. U связан с органич. частью торфов и углей, вероятно, в форме комплексного соединения, и может переноситься природными водами в связи с I. Концентрирование U возможно в хитиновых оболочках организмов, а также в продуктах распада хитина в процессе меланоидинообразования.

Р. Хмельницкий

34206. **Цеолиты в мезозойских и кайнозойских отложениях Пензенской области. Васильев В. С., Колбин М. Ф., Краснова В. Н.,** Докл. АН СССР, 1956, **111**, № 2, 410—412

Цеолиты встречаются в оксфордских, барремских, альбских, маастрихтских и палеогеновых отложениях и в меньшей степени в других свитах юры и мела. Глины, алевролиты и песчаники содержат их до 1—2%, а легкие фракции этих пород — до 74—85%. Результаты хим. анализа образца цеолита (в %): $H_2O$ (гигр.) 2,26; п. п. п. 10,15; $SiO_2$ 69,25; $Al_2O_3$ 10,65; $Fe_2O_3$ 1,40; CaO 1,22; MgO следы; $Na_2O$ 3,30; $K_2O$ 3,19. Эмпирич. ф-ла $4Na_2O \cdot 3K_2O \cdot 2CaO \cdot 10Al_2O_3 \cdot 108\ SiO_2 \cdot H_2O$. Воспроизведена геохим. обстановка образования циолитов: в условиях повышенной конц-ии $SiO_2$ на разных глубинах, включая и прибрежную часть бассейна; поскольку цеолиты инкрустируют панцыри радиолярий образуют самостоятельные агрегаты кристаллов, предполагается, что процесс протекал в стадии перемыва осадка по дну или его раннего диагенеза с участием продуктов, образующихся при гальмиролизе.

Г. Воробьев

34207. **О генезисе каламина. Бадалов С. Т.,** Зап. Узбекист. отд. Всес. минералог. о-ва, 1955, вып. 8, 161—165

В группе безымянных полиметаллич. месторождений автором описан каламин, являющийся почти единственным минералом зоны окисления. Хим. состав (в %): ZnO 7,20; $SiO_2$ 24,65; $H_2O$ 7,64. Спектроскопич. состав по 5 анализам: Mn ≈ 1; Pb, Cu, Fe, Mn, Mg, Be $n \cdot 10^{-1}$; Al, Mn, Cu, Fe, Ca, Pb, Be $n \cdot 10^{-2}$; Fe, Be, Mn, Ca, Sn, Ti $n \cdot 10^{-3}$. Кадмий отсутствует в каламине, если сфалерит содержит 0,25—0,3% Cd, и фиксируется в кол-ве $n \cdot 10^{-3}$, реже $n \cdot 10^{-2}$%, при содержании > 2% Cd в ZnS. Образование каламина автор связывает с процессами серпентинизации, в результате которых новообразованные магнезиальные силикаты при выветривании легко отдают в р-р $SiO_2$; последний, взаимодействуя с Zn в зоне окисления, образует каламин.

Г. Воробьев

34208. **Фосфаты из пегматита на Ветряной горе около Огнищевиц. Новотный** (Fosforečnany z pegmatitu na Větrném vrchu u Ohništovic. Novotný Miroslav), Práce Brněnské základ. ČSAV, 1956, **28**, № 10, 501—540 (чеш.; рез. русс., нем.)

Исследованы молодые пегматитовые тела неправильной формы с линзами фосфатных минералов. Главные минералы пегматита: кислый плагиоклаз, кварц и мусковит. Минералы фосфатных линз: в центре — трифилин, реже графтонит, по краям — сиклерит и гетерозит (продукты гидротермального замещения). В трифилине присутствуют вкрапленники граната (альмандин-спессартин). Гипергенные фосфаты: вивианит, дюфренит и минерал типа варисцита-штренгита. Хим. состав трифилина по трем анализам (в %): $Li_2O$ 8,91; 8,89; 8,96; $Na_2O$ 0,05; 0,04; 0,10; $K_2O$ 0,05; 0,07; 0,06; FeO 27.73; 28.78; 28.85; MnO 13,59; 13,04; 11,13; CaO 0,88; 0,35; 0,95; $Fe_2O_3$ 2,19; 3,34; 2,42; $P_2O_3$ 43,59; 43,87; 44,63; $H_2O$ 1,03; 1,32; 1,21; остаток 1,47; 0,42; 1,19; сумма 99,49; 100,12; 99,50. Пределы хим. состава сиклерита по 5 анализам (в %): $Li_2O$ 2,4—3,1; FeO 3,4—10,8; MnO 13,4—19,1; $Fe_2O_3$ 26,7—34,1; $Mn_2O_3$ 0,0—0,8; $P_2O_5$ 43,2—44,6; $H_2O$ 1,2—1,5; нерастворимый остаток 0,4—1,0. Состав гетерозита по двум анализам (в %): $Li_2O$ 0,4; 0,2; FeO 0,0; 0,0; MnO 12,6; 9,3; $Fe_2O_3$ 35,6; 43,7; $Mn_2O_3$ 9,4; 8,6; $P_2O_5$ 36,7; 29,5; $H_2O$ 5,9; 8,9; нерастворимый остаток 0,6; 0,4; сумма 101,2; 100,6. Данные анализов подтверждены рентгенограммами и кристаллооптич. измерениями.

Г. Воробьев

34209. **Месторождения кварцитов в горах Улькун-Богуты и в хребте Турайгыр Заилийского Алатау. Старичeнко Ф. А.,** Сб. науч. тр. Казахск. горно-металлург. ин-та, 1956, № 13, 105—107

Краткое описание двух новых месторождений кварцитов в нижнепалеозойской метаморфич. толще: Кварцитовые горки и Теректы. Хим. состав кварцитов первого месторождения (в %): $SiO_2$ 96,5—98, $Al_2O_3 + TiO_2$ 1,05—1,2, CaO 0,5—0,65, MgO 0,25—0,4 (об. вес. 2,61 *г/см*$^3$, уд. в. 2,63 *г/см*$^3$). Кварцит второго месторождения содержит 96—98% $SiO_2$ и 0,5—1,5% $FeO + Fe_2O_3$ (об. в. 2,52 *г/см*$^3$, уд. в. 2,55 *г/см*$^3$.

Г. Воробьев

34210. **Месторождение сепиолита в мергелях кейпера, Центральная Англия. Килинг** (Sepiolite at a locality in the Keuper Marl of the Midlands. Keeling P. S.), Mineral. Mag., 1956, **31**, № 235, 328—332 (англ.)

Химическим, рентгеновским, дифференциальным термич. и электронно-микроскопич. методами изучен сепиолит из мергелистых отложений кейпера. Приведен хим. состав породы и фракции < 1 μ, состоящей из 39 об.% сепиолита, 28 об.% слюды, а также кварца, кальцита, каолинита и окислов Fe.

Г. Воробьев

34211. **О некоторых новообразованиях в низах мезозойского комплекса юго-западной части Вилюйской впадины. Бердичевская М. Е.,** Тр. Геол. ин-та АН СССР, 1956, вып. 5, 201—206

Среди новообразованных минералов конгломератового горизонта нижнегорской континентальной толщи (нижняя юра) описаны цеолиты, образующие каемки вокруг обломков полевых шпатов, кварца и пород. Хим. состав цеолита с примесью карбоната (в %):

$SiO_2$ 52,43; $Fe_2O_3$ (общ.) 1,27; $Al_2O_3$ 13,67; CaO 7,00; MgO 1,96; $K_2O$ 0,23; $Na_2O$ 1,06; $H_2O$ (гигр.) 5,80; $H_2O$ (крист.) 7,99; $CO_2$ 6,13; сумма 97,54; $TiO_2$ отсутствует, MnO не определялся. По мнению автора, цеолиты образовались в результате процесса гальмиролиза алюмосиликатного обломочного материала, в пользу чего указывают следующие данные: 1) отсутствие признаков контактного метаморфизма и гидротермальной деятельности, 2) избирательный характер распространения и 3) эпигенетич. признаки. Г. Воробьев

34212. **Изменения циркона и турмалина в пестроцветном песчанике и кейпере. Валетон** (Veränderungen an Zirkon und Turmalin in Buntsandstein und Keuper. Valeton I), Heidelberg. Beitr. Mineral. und Petrogr., 1955, **5**, № 1, 100—104 (нем.)

34213. **Гидрогетит-лептохлоритово-каолинитовые породы среднего триаса северной части Анабаро-Хатангского междуречья. Запорожцева А. С., Кравцова А. И.**, Тр. Н.-и. ин-та геол. Арктики, 1956, 89, 178—188

Приведены данные 6 хим. анализов исследованных пород. Г. Воробьев

34214. **Триоктаэдрический иллит из Темпльштейна в западной Моравии («Парасепиолит» Ферсмана). Конта Иржи**, Изв. АН СССР, Сер. геол., 1956, № 11, 109—113

Ревизован минерал, названный А. Е. Ферсманом «парасепиолитом» (Исследования в области магнезиальных силикатов группы циллерита, церматита и палыгорскита. Избр. тр., 1, Изд-во АН СССР, 1952). Применялись методы: термич., рентгеновский, микроскопич. и электронно-микроскопич. Установлено, что названный минерал является триоктаэдрич. иллитом, осадившимся в трещинах альпийского парагенезиса из низкотемпературных водн. р-ров. Г. Воробьев

34215. **О минералогическом составе глин из горизонтов синих и ламинаритовых слоев нижнего кембрия БССР. Шарай В. Н., Цитович В. В.**, Уч. зап. Белорус. ун-та, 1956, вып. 28, 49—78

Для решения вопросов стратификации и условий образования названных слоев изучено 10 образцов глин, взятых из 5 пунктов Белоруссии и 1 пункта Литовской ССР. Образцы были подвергнуты хим., хроматографич., микроскопич., рентгеноструктурному, термич. и элекронно-микроскопич. анализам. Глины состоят в основной массе из минералов типа гидрослюд, в разной степени бейделлитизированных. Обычными диагенетич. минералами являются пирит, сидерит, реже — железистый доломит, указывающие, наряду с значительным кол-вом органич. в-ва, на восстановительную обстановку образования осадков. Существенной разницы в составе синих и ламинаритовых глин не наблюдается. Р. Хмельницкий

34216. **Исследование глин и родственных минералов методом инфракрасной спектроскопии. Нейхип** (Infrared analysis of clays and related minerals. Nahin Paul G.), Bull. Div. Mines. Dept Natur. Resources State Calif., 1955, № 169, 112—118 (англ.)

Обсуждены возможности применения метода спектроскопии в ИК-области для качеств. и количеств. анализа глин и родственных минералов. Указано, что в настоящее время пригодность этого метода является ограниченной. Необходимо изучить зависимость между спектрами поглощения, структурой минералов и их хим. составом. В частности, необходимо выявить спектральные отличия между природными и синтетич. гидратированными и негидратированными галлуазитами и расширить изучаемый интервал длин волн от 2—16 до 0,75—25 μ. Т. Леви

34217. **Химия Арана. Степанек** (Chemismus der Arane. Stepanek Josef), Prakt. Chem., 1954, **5**, № 10, 225—226 (нем.)

34218. **О турмалине из зоны Саксаганского надвига. Горошников Б. И.** (Про турмалін із зони Саксаганського насуву. Горошников Б. І.), Геологічний ж., 1956, **16**, № 3, 83—86 (укр.)

Приводятся данные исследований турмалина, образовавшегося на контакте тальково-карбонатных пород с аркозовыми кварцитами в результате процессов метасоматоза. Кристаллохим. ф-ла $(Na_{0,96}\ Ca_{0,45})_{1,41}$-$(Fe_{0,82}\ Mg_{2,46}\ Al_{3,55})_{6,01}\ [Si_{5,5}\ Al_{3,0}B_{2,82}(O,OH)_{30}]$. Спектральный анализ показал присутствие Sr, Zr, V, Pb, Th, La; следы Li, Ni, Co, Cu, Ag. Хим. анализ (в%): $SiO_2$ 32,1, $TiO_2$ 0,04, $Al_2O_3$ 32,98, окислы Fe 5,75, $B_2O_3$ 9,6; MgO 9,74. Высказывается предположение, что образование турмалина произошло в последнюю стадию метаморфизма при наличии высоких т-р. Л. Флерова

34219. **О присутствии калийных соединений в соленосной толще Усолья-Сибирского. Голдырев Г. С.**, Докл. АН СССР, 1956, **111**, № 2, 413—414

34220. **Задачи минералогии и петрографии в области изучения угленосных толщ. Логвиненко Н. В.**, Тр. Лабор. геологии угля АН СССР, 1956, вып. 5, 192—199

34221. **Изменения, происходящие в илах при сушке и измельчении в свете термического анализа. Глогочовский, Солецкий** (Zmiany zachodzące w iłach podczas suszenia i mielenia w świetle analizy termicznej. Głogoczowski J. J., Solecki M.), Nafta (Polska), 1956, **12**, № 4, Biul. Inst. naftowego, 1956, № 2, 3—4 (польск).

Исследовались природные илы, в состав которых входили: глинистые минералы группы монтмориллонита и иллита, а также сопутствующие минералы, как кварц и полевые шпаты. Дифференциальный термич. анализ проводился в пределах 40—180°, причем пробы отбирались через каждые 20°; определены также потери веса в пределах 40—200° в интервалах по 20°. Установлено скачкообразное выделение воды при т-рах 80 и 140°, вызванное слоистым распределением молекул воды. Размол проводился сухим и мокрым методами при pH 5 и 9, в течение 100 час., причем пробы отбирались каждые 25 час. Определено влияние времени размола на форму дифференциальных термич. кривых и на потери веса. Проводились исследования при высших т-рах. Установлено, что во время процесса размола исчезает иллит и образуются новые минералы, приближенные к монтомориллониту, которые не идентифицировались. Подчеркивается целесообразность продолжать исследования. K. Tuszyński

34222. **Геохимия ископаемых костей животных прошлых эпох. Лавров В. В.**, Изв. АН КазССР, сер. геол., 1956, вып. 23, 74—83 (рез. казах.)

В 300 образцах ископаемых костей неогенового-верхнепермского возраста из Казахстана, Украины, Северной Двины, Татарии и Монголии спектральным методом определялись хим. элементы, отсутствующие в современных костях. Первичные элементы костей: P, Ca и Mg от $n \cdot 1$ до $n \cdot 10\%$, Sr и Ba от $n \cdot 10^{-1}$ до 1%; при фоссилизации они не претерпевают изменений, за исключением Ba, который склонен к накоплению. Вторичные переменные элементы: Fe, Mn, Cu, Cr, As накапливаются при фоссилизации в зависимости от геохим. обстановки. Вторичные постоянные элементы (в %): Y (0,01—0,6); Ce (до 1,1), La (до $n \cdot 10^{-1}$); Be (0,006—0,125); Pb (0,01—0,1) замещают Ca в решетке известкового скелета, для TR отмечается накопление со временем. Г. Воробьев

34223. **К вопросу о химической сущности процесса метаморфизма ископаемых углей. Григорьев М. Ю.**, Тр. Лабор. геол. угля АН СССР, 1956, вып. 6, 93—102

Органическая масса ископаемых гумусовых углей всегда содержит, кроме C, H и O, также P, S. Процесс образования витренизированной части органич. массы происходил в две стадии: 1) стадии биохим. превращений с участием микрофлоры; 2) стадия хим. превращений — результат совместного развития процессов конденсации высокомолекулярных соединений и деструкции менее прочных в данных условиях поликонденсатов. Образование блестящих и близких к ним разновидностей угля происходило в условиях застойных болот, когда исходный для углеобразования материал содержал небольшие кол-ва лигнина и значительное кол-во целлюлозы и белков. Матовые и полуматовые разновидности, богатые фюзеном, ксиленом и опаковым в-вом, образовались из стеблевых частей растений под водн. покровом значительной мощности и при наличии водн. течений. Полосчатые угли, сложенные прослойками блестящих, матовых и полуматовых разновидностей, образовались в результате изменения водн. режима торфяника. Различной длительностью и силой проявления таких геологич. факторов метаморфизма, как т-ра и давление, объясняется существование девонских бурых углей наряду с антрацитами третичного возраста, а также наличие почти в любом угольном бассейне различно метаморфизированных ископаемых углей. А. Гарибянц

34224. **О химических методах определения атмосферного озона. Расул, Васси** (Remarques sur les méthodes chimiques de dosage de l'ozone atmosphérique. Rasool Ishtiaq, Vassy Arlette), C. r. Acad. sci., 1956, **243**, № 3, 298—299 (франц.)

Производились одновременные определения конц-ии озона в воздухе вблизи от почвы хим. методом посредством спец. автоматич. прибора и оптич. спектрофотометром. Сравнение результатов показывают, что хим. определение само по себе является точным даже при очень слабых конц-иях, но ошибки определения возникают вследствие плохого обновления окружающего воздуха в отсутствие ветра. В. Красинцева

34225. **Материалы к гидрохимической характеристике Джезказганского водохранилища. Агапова Г. М.,** Сб. работ по ихтиологии и гидробиол. Вып. 1. Алма-Ата, 1956, 19—30

Рассматриваются сезонные изменения хим. состава воды Джезказганского водохранилища. Отмечается, что минерализация воды до паводка составляла (в *мг/л*): 2159, после 1054. Соответственно менялось содержание (в *мг/л*): $Na^{+} + K^{+}$ 460—140; $Ca^{2+}$ 88,4—90,4; $Mg^{2+}$ 65,5—57,4; $HCO_3^-$ 207,4—195,2; $Cl^-$ 385—245; $SO_4^{2-}$ 568,9—323,4; $NO_2^-$ 0,12—0,001; $NO_3^-$ 5,0—1,0; $P_2O_5$ 0,4—0,28; $Fe^{2+} + Fe^{3+}$ 1,8—0,1. Окисляемость значительно возрастает в зимний период с 6 до 16,7 *мг* $O_2$ на 1 *л*. Конц-ия указанных компонентов в поверхностных слоях воды меньше, чем в придонных. Газовый режим водохранилища меняется как по сезонам, так и в течение суток, но значительной недонасыщенности кислородом не наблюдается даже в зимнее время. pH составляет 7,09—8,3. Водохранилище пригодно для разведения рыбы. В. Кононов

34226. **Содержание кальция в водах Луары. Бертуа, Берню** (Teneur en calcium des eaux de la Loire. Berthois Léopold, Bernus Edmond), C. r. Acad. sci., 1956, **243**, № 3, 295—297 (франц.)

Определялось содержание $Ca^{+}$ и $Cl^{-}$ в водах реки Луары в устье около Нанта и выше по реке на 17 *км*. Отношение Ca/Cl в речной воде значительно выше, чем в морской. В устье реки Ca/Cl сильно варьирует и посредине устья, где соленость воды повышена, приближается к морскому отношению. Колебания в режиме стока реки воздействуют на установленную экспериментально зависимость растворимости $CaCO_3$ от т-ры и солености воды. В. Красинцева

34227. **О присутствии и количестве полисульфидного иона в водах Барежа и Сон-Совёра. Казо, Канелла, Баржо** (Sur la présence et la valeur d'un ion polysulfuré dans les eaux de Barèges et de Saint-Sauveur. Cazaux P., Canellas J., Bargeaux G.), Presse therm. et climat., 1955, **92**, № 3-4, 86—87 (франц.)

Пользуясь методом Валенси (Valensi. G., Bull. Soc. Chim., 1945, **5**, 12, 642), определены ионы $HS^-$, $S^{2-}$ в минер. водах Барежа и Сен-Совёра. Сумма сульфидов определялась йодным методом в уксуснокислой среде, ион $HS^-$ посредством определения иона $H^+$, освобождающегося при действии $J_2$ в щел. среде. Значение коэф. $x$ иона $S_x^{2-}$ вычислено. Приводятся данные содержания суммы сульфидов, $HS^-$, $S_x^{2-}$, $x$ соответственно для источников Барежа: Тамбур 15,95; 8,1; 8,25; 2,03; Сон-Рох 14,11; 7,88; 6,47; 1,99; Нувель 10,79; 6,8; 4,15; 1,98; Лувуа 6,96; 4,1; 2,99; 2,003; Рамон 2,06; 1,3; 0,8; 2,008; Барзен 12,14; 5,75; 6,4; 1,95; Сан-Совёр: Дам 10,09; 6,8; 3,5; 2,001. В. Красинцева

34228. **Об условиях формирования и движения подземных вод в северо-западной части Павлодарской области в связи с освоением целинных и залежных земель. Левин С. В.,** Сб. науч. тр. Казахск. горно-металлург. ин-та, 1956, № 13, 117—125

По данным хим. анализов в области имеются 3 водоносных горизонта, пригодных для водоснабжения. 1. Воды третичных песков (пресные) содержат (в *мг/л*): сухой остаток 290—1080, $Ca^{2+}$ 28—108, $Mg^{2+}$ 14—40, $Na^{+}$ 33—210, $HCO_3^-$ 109—329, $SO_4^{2-}$ 28—242, $Cl^-$ 62—234, общая жесткость 9—22°. 2. Воды верхней надпойменной террасы (пресные) соответственно содержат: 420—1580, 44—92, 9—68, 9—432, 286—463, 28—489, 55—295, 14—23. 3. Воды нижней надпойменной террасы (пресные и слабосолоноватые) соответственно содержат: 650—1980, 64—148, 27—86, 134—354, 286—506, 174—756, 116—460, 15—39. М. Коф

34229. **О подземных водах Лотарингии. Конто** (Sur le contenu du sous-sol lorrain. Contaut Henri), Bull. Soc. sci. Nancy, 1956, **15**, № 1, 5—8 (франц.)

В Лотарингии под толщей глинистого известняка обнаружен средней пористости песчаник, залегающий на малопроницаемых сланцах или местами на граните. Песчаник представляет собой огромный водоносный резервуар в виде геосинклинали. Наклон пласта составляет в среднем 4—5 *см* на 1 *м* по направлению на запад. Минерализация воды, вскрытой буровыми скважинами в различных точках и на различной глубине, составляет от 0,73 до 15,43 *г/л*, т-ра воды от 24 до 49°. Дебит воды (буровая скважина Лантернье в Нанси) увеличивается с глубиной и на глубине 720—800 *м* составляет 5000 *л/мин*. Вместе с водой выделяются газы, состав которых варьирует в зависимости от глубины бурения. В некоторых случаях состав газов, в основном азотных, свидетельствует о поверхностном происхождении вод. В скважинах, достигнувших отложения карбона, выделяются углеводороды, преимущественно $CH_4$. В. Красинцева

34230. **Гидротермы Малого Кавказа. Аскеров А. Г.,** Уч. зап. Азерб. ун-та, 1956, № 6, 29—49 (рез. азерб.)

Приведены хим. анализы минер. вод различных термальных областей Малого Кавказа. 1. Источники Боржоми с т-рой 18—32° являются углекисло-гидрокарбонатно-натриевыми, их минерализация (М) 5,8—6,9 *г/л*. 2. Воды области Абастумани — Аспинза (39—48°) слабоминерализованные хлоридно-сульфатно-натриевые; в некоторых источниках встречается $H_2S$ в кол-ве 11—15 *мг/л*. 3. Тбилисские тепло-серные

воды (27—47°), слабоминерализованные (0,32—0,74 г/л) являются сероводородно-хлоридно-гидрокарбонатно-натриевыми. 4. По области Истису-Джермук, куда входят территории Азербайджана и Армении, распространены воды (21—63°), относятся к углекисло-радиоактивно-гидрокарбонатно-хлоридно-сульфатно-натриево-кальциевому типу с М 1,4—5,2 г/л. 5. Область Илыгсу имеет воды углекисло-гидрокарбонатно-хлоридно-натриевс-магниево-кальциевые с М. 4,7—5.07 г/л и т-рой 24 0—29,6°. 6. Область Анкаван характеризуется углекисло-гидрокарбонатно-хлоридно-натриевого-кальциевыми водами (10—34°). 7. В области Татев имеются слабоминерализованные углекисло- гидрокарбонатно-хлоридно -кальциево-натриевые воды (20—25°). 8. Воды Дарыдагской области высоко минерализованные (13—18 г/л) углекисло-мышьяковисто-хлоридно-гидрокарбонатно-натриевые (17—25°). М. Коф

**34231. Стабилизация железистых минеральных вод. Старка, Кршижек** (Stabilisace železnatých minerá'ních vod. Stárka J., Křížek V.), Fysiatr. věst., 1956, **34**, № 6, 297—301 (чеш.; рез. русс., англ.)

**34232. Измерение активности минеральных вод Румынской Народной Республики. II. Исследование содержания радона и металлического радия в теплых водах курорта Геркулане. Сабо. III. Рентгенологическое исследование минеральных вод и серной грязи на курорте Сомешени-Клуш. Сабо, Бода** (Măsurători de radioactivitate a apelor minerale din R. P. R. II. Studiul conţinutului de radon şi de radiu metalic al apelor termale dela Băile Herculane. Szabó Arpád), III. Studiul radiologic al apelor minerale şi al nămolului sulfuros dela Băile Someşeni-Cluj. Szabó Arpád, Boda Gavril), Studii şi cercetari ştiinţ., 1954, **5**, № 1-2, 45—56; 57—64 (рум.; рез. русс., франц.)

*II*. Произведено определение содержание Ra эманационным методом и теплых водах, а также в грязи курорта Геркулане. Автор считает, что на подземном пути вод должны находиться концентраты металлич. радия, накопленные под влиянием определенных хим. и биологич. факторов.

*III*. Произведено определение Rn и металлич. Ra. Установлено, что источниками с самой сильной радиоактивностью являются источники, расположенные в направлении оси антиклинали холма Кесеямика. Определено содержание Ra в серной сапропелевой грязи курорта. Л. Кузьмина

Сообщение I см. РЖХим, 1955, 31479.

**34233. К вопросу формирования химического состава грунтовых вод в аридных областях. Силин-Бекчурин А. И.,** Уч. зап. Моск. ун-та, 1956, вып. 176, 175—193

Проведены опыты по выщелачиванию водой из р. Ахтубы монолитов суглинков с естественной влажностью и ненарушенной структурой. Монолиты последовательно выщелачивались фильтратами с образцов предыдущей глубины. Анализ и расчет ионов в соли показали, что при фильтровании р-ров через монолиты происходят, помимо выщелачивания солей, р-ции замещения и обменная адсорбция. В результате всех этих процессов получены в фильтратах различные типы вод от гидрокарбонатно-сульфатных до хлоридно-кальциевых. М. Яншина

**34234. Физико-химия поверхностей в жизни наземных членистоногих побережий озер и морей приливо-отливной зоны. Бодуэн** (La physico-chimie des surfaces dans la vie des arthropodes aériens, des miroirs d'eau, des rivages marins et lacustres et de la zone intercotidale. Baudoin R.), Bull. biol. France et Belgique, 1955, **89**, № 1, 16—164 (франц.)

В 1-й части работы подробно освещается теория поверхностного натяжения (п. н.) воды, описаны тенциометры и результаты измерения п. н. у ряда природных водн. объектов. М. Яншина

**34235. Многолетние колебания солености Балтийского моря. Соскин И. М.,** Тр. Гос. океаногр. ин-та, 1956, вып. 32 (44), 38—78

Анализ большого, многолетнего материала стационарных и экспедиционных наблюдений над соленостью ($S$‰) Балтийского моря (БМ) показал, что многолетние колебания $S$‰ имеют циклич. характер. В 20-е годы настоящего столетия в центральной части моря и в Финском заливе $S$‰ понижалась, с 1-й половины 30-х годов и до настоящего времени имеется тенденция к повышению $S$‰, а также т-ры воды глубинных слоев моря. В Ботническом заливе (БЗ), отделенном от центр. части моря мелководным районом, время наступления циклов понижения и повышения $S$‰ смещено. В южной части БЗ $S$‰ оставалась низкой до 40-х годов, затем стала выше средней $S$‰ 20-х годов. Причинами многолетних колебаний $S$‰ в БМ являются: 1) изменение величины берегового стока — в период уменьшения $S$‰ среднегодовые расходы рек Невы, Нарвы, Западной Двины и Немана были выше нормы, а в период увеличения $S$‰ — стали ниже нормы; 2) изменение интенсивности водообмена через Датские проливы — повышение $S$‰ связано с глубинным компенсационным течением, несущим в БМ более соленые каттегатские воды. Наиболее сильные потоки этих вод отмечены в 1921, 1933—1934, 1937—1938, 1947—1948, 1952 гг. и, видимо, в начале 2-й мировой войны. В связи с увеличением $S$‰ БМ улучшились жизненные условия для морских организмов, в частности резко увеличился запас и расширился ареал распространения трески. Библ. 32 назв. О. Шишкина

**См. также:** Методы хим. анализа минералов 33666, 33667, 33674, 33675, 33708, 33730, 33778, 33894. Радиоактивность. Изотопы 33841, 33855. Структура, состав и св-ва минералов и пород 34671, 33640, 33641, 33671—33673, 33794, 33805—33807, 35092. Состав и св-ва минералов, руд, почв, пород, природных вод, углей и нефтей 33973, 34687, 34689, 34707, 34711, 34712, 34715, 34717, 34725, 34739, 34742—34744, 34754—34756, 35228, 35279, 35280, 35282, 35361, 35363, 35365, 35367, 35370, 35372. Микроэлементы и минералы в живых организмах 34688, 34722; 10373Бх, 10374Бх; 10380Бх, 10407Бх, 10417Бх. Синтез минералов 34167. Др. вопр. 33639, 34097, 34931, 35085, 35285, 35286, 35349

# ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

## ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ОБЩИЕ ВОПРОСЫ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Редактор *М. Е. Вольпин*

**34236. Синтез катиона перинафтинденилия. Петтит** (A synthesis of the perinaphthindenylium cation. Pettit R.), Chemistry and Industry, 1956, № 44, 1306—1307 (англ.)

Получен новый устойчивый ион карбония — катион перинафтинденилия (I). Возможность существования системы I предсказана на основе подсчета его энергии стабилизации (5,828 β). Присоединением диазоуксусного эфира к аценафталину получен 3-карбэтокси-7 : 8-циклопропаноаценафтен (II R = $COOC_2H_5$), ко-

торый гидролизом превращен в **II** ($R = COOH$), а затем р-цией Курциуса — в ковалентный изоцианат **II** ($R = NCO$). Кислым гидролизом **II** ($R = NCO$) получен амин **II** ($R = NH_2$), который диазотированием превращен в хлорпроизводное **II** ($R = Cl$) — ковалентное соединение, его УФ-спектр очень близок к

I II III R,R' = O IV R = R' = H V R = H, R' = OH

спектру **II** ($R = COOH$). При обработке **II** ($R = Cl$)$AgClO_4$ в сухом $CH_3NO_2$ (70°, 2 часа) выпадает $AgCl$ и после добавления эфира к фильтрату — перхлорат **I**, желтые иглы (из $CH_3NO_2$), устойчив в $N_2$, не растворим в неполярных р-рителях, растворим в спирте и $CH_3NO_2$ (зеленые р-ры). УФ-спектры перхлората **I** и перинафтинденона (**III**) в 60%-ной $HClO_4$ очень сходны. Авторы считают, что **III** в кислых р-рах образует гидроксильное производное катиона **I**. В разб. водн. р-рах перхлорат **I** превращается в смесь **III** и перинафтиндена (**IV**), вероятно, благодаря диспропорционированию образующегося при гидролизе перхлората **I** карбинола (**V**). **I** может образоваться также при обработке **II** ($R = Cl$) $AlCl_3$ или $SbCl_5$ в нитробензоле (зеленая окраска р-ра и увеличение электропроводности). И. Ахрем

**34237. Синтез и свойства перинафтильного радикала. Рид** (Syntheses and properties of the perinaphthyl radical. Reid D. H.), Chemistry and Industry, 1956, № 50, 1504—1505 (англ.)

При окислении перинафтенидного аниона $O_2$ воздуха получен устойчивый перинафтильный радикал (I). **I** синтезирован также восстановлением перинафтанона-1 (**II**) Al/Hg до диола (**III**) (т. пл. 255—256°), который при действии HCl в $C_2H_5COOH$ превращается

II → [ III ]₂ → [ ]₂ → [ IV ]₂ → I

в димер **I** (**IV**), немедленно диссоциирующий в **I**. **I** в твердом виде зеленый, в р-рах — синий, при нагревании в кипящем $C_6H_6$ превращается вперопирен. **I** не реагирует с NO, однако реагирует с $J_2$ в $C_6H_6$; медленно окисляется на воздухе. М. Вольпин

**34238. Химическое строение и константы диссоциации монокарбоновых кислот. Часть XV. Пространственные влияния в замещенных нитробензойных кислотах. Диппи, Хьюз, Лакстон** (Chemical constitution and the dissociation constants of monocarboxylic acids. Part XV. Steric effects in substituted nitrobenzoic acids. Dippy J. F. J., Hughes S. R. C., Laxton J. W.), J. Chem. Soc., 1956, Aug., 2995—3000 (англ.)

В продолжение работы авторов по константам диссоциации (*K*) дизамещ. бензойных к-т (РЖХим, 1956, 46789) кондуктометрич. методом измерены *K* ряда ди- и тризамещ. бензойных к-т и некоторых нитрофенолов. Для $XYC_6H_3COOH$ получены следующие значения термодинамич. *K* в воде при 25° (указаны (X, Y, $10^3K$): 2-$NO_2$, 3-$NO_2$ (**I**), 14,1; 2-$NO_2$, 4-$NO_2$, 37,6; 2-$NO_2$, 5-$NO_2$ (**II**), 23,9; 2-$NO_2$, 6-$NO_2$, 72,5; 3-$NO_2$, 4-$NO_2$ (**III**), 1,52; 3-$NO_2$, 5-$NO_2$ (**IV**), 1,50; 2-Cl, 3-$NO_2$, 9,51; 2-Cl, 4-$NO_2$, 10,9; 2-Cl, 5-$NO_2$, 6,80; 2-Cl, 6-$NO_2$, 45,5; 2-Br, 6-$NO_2$, 42,4. Для 2,4,6-$(NO_2)_3C_6H_2COOH$ $10^3K = 222$, для 4-метил-3,5-динитробензойной к-ты 1,07. Значения *K* для 2-нитрофенола (**V**) равно $5{,}9 \cdot 10^{-8}$; 2,6-динитрофенола (**VI**) $1{,}97 \cdot 10^{-4}$; 2,4,6-тринитрофенола (**VII**) $1{,}96 \cdot 10^{-1}$. Пространственные затруднения, вызванные 3-$NO_2$-группой, мешают проявлению мезомерного эффекта 4-$NO_2$-группы, что приводит к одинаковым значениям *K* для **III** и **IV**. Аналогичным образом объясняется факт, что **I** является значительно более слабой к-той, чем **II**. Повышение кислотности нитрофенолов при переходе от **V** к **VI** и далее к **VII** указывает на отсутствие в этом случае пространственных препятствий проявлению мезомерного эффекта. Данные, полученные для нитрозамещ. 2-хлорбензойных к-т, показывают, что величина *K* существенно зависит от положения второго заместителя. Таким образом принцип аддитивности не может быть во всех случаях применен к оценке силы к-т типа $XYC_6H_3COOH$. Аддитивность может иметь место лишь при отсутствии дополнительного резонансного взаимодействия между X и Y и дополнительного пространственного взаимодействия между X и Y или между X (или Y) и карбоксилом. Часть XIV см. РЖХим, 1957, 30101. Г. Балуева

**34239. Константы ионизации гетероциклических соединений. Часть II. Оксипроизводные азотсодержащих шестичленных циклических соединений. Альберт, Филлипс** (Ionization constants of heterocyclic substances. Part II. Hydroxy-derivatives of nitrogenous six-membered ring-compounds. Albert Adrien, Phillips J. N.), J. Chem. Soc., 1956, June, 1294—1304 (англ.)

В развитие предыдущей работы по определению силы некоторых гетероциклич. оснований и их аминопроизводных (см. часть I, J. Chem. Soc., 1948, 2240) методами потенциометрич. титрования и спектрометрии измерены константы кислотной и основной диссоциации ($pK_a$ и $pK_b$) ряда оксипроизводных шестичленных азотсодержащих гетероциклов. Получены следующие значения $pK_a$ и $pK_b$ в воде при 20°: 2-окси-(**I**), —, 0,75; 3-окси-(**II**), —, 4,86; 4-окси-(**III**), —, 3,27; 2,4-диокси-, 6,50 (вторая ступень 13), 1,37; 2,4,6-триокси-, 4,6 (вторая ступень 9,0, третья 13), —; 2-метокси-(**IV**), —, 3,28; 3-метокси-(**V**), —, 4,88; 4-метоксипиридин (**VI**), —, 6,62; 3-оксипиридинметохлорид (**VII**), 4,96, —; 1-метил-2-пиридон (**VIII**), —, 0,32; 1-метил-4-пиридон (**IX**), —, 3,33; хинолин, —, 4,93; 2-окси-(**X**), 11,74, —0,31; 3-окси-(**XI**), 8,06, 4,30; 4-окси-(**XII**), 11,25, 2,27; 5-окси-, 8,54, 5,20; 6-окси-, 8,88, 5,17; 7-окси-, 8,85, 5,48; 2,4-диокси-, 5,86, 0,76; 2-метоксихинолин, —, 3,17; 1-метил-2-хинолон, —, —0,71; изохинолин (**XIII**), —, 5,46; 1-окси-(**XIV**), —, —1,2; 1-метоксиизохинолин (**XV**), —, 3,05; 2-метилизохинолон (**XVI**), —, —1,8; акридин, —, 5,62; 3-окси-, 8,81, 5,52; 5-окси-(**XVII**), —, —0,32; 5-метоксиакридин, —, 7; фенантридин, —, 4,65; 2-окси-, 8,79, 4,82; 6-окси-, 8,43, 5,35; 9-окси-(**XVIII**), —, <—1,5; 9-метоксифенантридин, —, 2,38; 3-окси-, 10,46, —1,8; 4-окси-, 8,68, 1,07; 3,6-диокси-, 5,67 (вторая ступень 13), —2,2; 3-метокси-, —, 2,52; 4-метокси-, —, 3,70; 3,6-диметоксипиридазин,

A A' Б Б'

—, 1,61; 2,4-диокси-, 9,38 (вторая ступень 12), —; 4,5-диокси-, 7,48 (вторая ступень 11,61), 1,99; 4-6-диокси-, 5,4, —; 2,4,5-триокси-(**XIX**), 8,11 (вторая ступень 11,48), —; 2,4,6-триокси-, 3,9, 12,5; 2,4,5,6-тетраокси-, 2,83 (вторая ступень 11), —; 2-метокси-, —, <1; 4-окси-5-метоксипиримидин, 8,60, 1,75; 1-метил-2-пиримидон, —, 2,50; 1-метил-4-пиримидон, —, 1,8; 3-метил-4-пиримидон, —, 1,84; 2-окси-(**XX**), —, —1,4; 2-метокси-

пиразин (XXI), —, 0,75; 1-метил-2-пиразон, —, —0,04; циннолин, —, 2,29; 3-окси-, 8,64, 0,21; 4-окси-(XXII), 9,27, —0,35; 5-окси-, 7,40, 1,92; 6-окси-, 7,52, 3,65; 7-окси-, 7,56, 3,31; 8-оксициннолин, —, 2,74; 1-оксифталазин, 11,99, —2; 2-окси-, 10,69, 1,30; 4-окси-, 9,81, 2,12; 6-окси-, 8,19, 3,12; 2,4-диокси-, 9,78, 2,5; 2-метоксихиназолин, —, 1,31; хиноксалин, —, 0,56; 2-окси-, —, —1,37; 6-окси-, 7,92, 1,40; 2,3-диоксихиноксалин, 9,52, —; 1,5-нафтиридин, —, 2,91; 1,4,5-триазанафталин, —, 1,20; 8-окси-1,4,5-триазанафталин, —, 0,60; 1,4,6-триазанафталин, —, 2,5; 5-окси-1,4,6-триазанафталин, —, —0,78. Измерены также дипольные моменты производных пиридина в бензоле при 25°: **I**, 1,95 (в диоксане 2,95); **II**, 2,00 (в диоксане 2,95); **III**, 5,3; **IV**, 1,15; **V**, 2,75; **VI**, 3,00; **VIII**, 4,15; **IX**, 6,9. На основании полученных, а также литературных данных авторами рассмотрены соотношения между резонансными структурами типа нейтр. молекула (*А*) — биполярный ион (*А′*) и других такого же типа и вычислено отношение содержания форм (*Б* и *Б′*) к таутомерной форме *А* (см. Tucker, Irvin, J. Amer. Chem. Soc., 1951, **73**, 1923) в нейтр. водн. р-ре при 20° (R во всех случаях H): **I**, 340; **III**, 2200; **X**, 3000; **XII**, 24 000; **XIV**, 18 000; **XVII**, 10 000 000; **XVIII**, 8000; **XXII**, 3600. В других случаях также несомненно преобладает амидная структура. **VII** получен кипячением (1 час.) 0,95 *г* **II** с 0,62 *мл* $CH_3J$ в 60 *мл* $C_6H_6$ с последующей обработкой $Ag_2O$. Для синтеза **XI** твердый диазонийхлорид, полученный из 3,7 *г* 3-аминохинолина, постепенно добавляли к 80 *мл* кипящей воды, кипятили еще 30 мин., обрабатывали активированным углем и по охлаждении высаживали основание избытком $NaHCO_3$, выход 48% т. пл. 198° (из водн. сп.). **XIV** синтезирован из 6,5 *г* **XIII** нагреванием (3 часа, 70°) с 15 *мл* $CH_3COOOH$ и 4,5 *мл* 30%-ной $H_2O_2$. После двухкратного добавления $H_2O_2$ (по 4,5 *мл*) выпаривают смесь в вакууме при 70°, подщелачивают $Na_2CO_3$ и экстрагируя $CHCl_3$ получают 5 *г* N-оксида изохинолина, дигидрат, т. пл. 98°, из которого кипячением с 10 ч. уксусного ангидрида получают **XIV**, выход 3,4 *г*, т. пл. 208° (из 130 ч. кипящей воды). **XVI**, приготовленный по Деккеру (J. prakt chem., 1893, **14**, 66) и перегнанный при 0,1 *мм*, имел т. пл. 57° (из петр. эф.). Действием $CH_3ONa$ (из 1,05 *г* Na и 12 *мл* $CH_3OH$) на 6,4 *г* 1 хлоризохинолина (кипячение 4 часа) получен **XV**, выход 88%, т. кип. 135—136°/21 *мм*. Восстановление и гидролиз 5-нитроурацила дает **XIX**. **XXI** синтезирован следующим путем: 5 *г* **XX** нагревают 40 мин. при 100° с 30 *мл* $POCl_3$, разгоняют при 20 *мм*, остаток и отгон обрабатывают льдом и оба водн. р-ра экстрагируют эфиром, получая 2-хлорпиразин (**XXIII**) с выходом 85% т. кип. 60—61/28° *мм*. 3 *г* **XXIII** в 3 *мл* $CH_3OH$ обрабатывают $CH_3ONa$ (из 0,7 *г* Na в 10 *мл* $CH_3OH$) при 0°, затем нагревают 2 часа при 120°; выход **XXI** 40%, т. кип. 60—61°/29 *мм*. Г. Балуева

**34240. Исследования в области ароматического нуклеофильного замещения. Часть VI. Некоторые эффекты алкильных групп. Беван, Файига, Херст** (Studies in aromatic nucleophilic replacement. Part VI. Some effects of alkyl groups. Bevan C. W. L., Fayiga T. O., Hirst J.), J. Chem. Soc., 1956, Nov., 4284—4288 (англ.)

Для выяснения влияния положения алкилгруппы на скорость нуклеофильного замещения активированного атома фтора, определены константы скорости (*k*) бимолекулярной р-ции замещ. 3-фтор-1-нитробензолов с $CH_3O^-$ в абс. $CH_3OH$ и вычислены значения энергии активации и предэкспоненциального фактора (приведены R, $10^6k$ в *л сек*$^{-1}$ *моль*$^{-1}$, *E* в *ккал*, lg *B*): H, 1350, 28,9, 12,8; 4-$CH_3$, 133, 27,8, 11,2; 5-$CH_3$ (**I**), 539, 28,3, 12,1; 6-$CH_3$, 127, 28,4, 11,5; 4-*трет*-$C_4H_9$ (**II**), 26, —, —; 5-*трет*-$C_4H_9$ (**III**), 407, 28,6, 12,1; 6-*трет*-$C_4H_9$ (**IV**), 143, 29,8, 12,3. По степени дезактивирующего влияния заместители располагаются в ряд: *трет*-$C_4H_9 > CH_3 > H$, причем особенно резко влияют заместители в положении 4 и 6. Повышение величины *E* для **IV**, по-видимому, обусловлено уменьшением активирующего влияния $NO_2$-группы вследствие нарушения копланарности с бензольным кольцом, которое, в свою очередь, вызвано взаимодействием с *трет*-$C_4H_9$-группой. При отсутствии стерич. эффекта порядок дезактивирующей силы заместителя должен быть $CH_3 >$ *трет*-$C_4H_9 > H$. 3-амино-5-нитротолуол, полученный восстановлением 3,5-динитротолуола полисульфидом K, действием борфториддиазония (**V**) переведен в **I**, т. пл. 40,0—40,5° (из водн. сп.). Для синтеза **II** к р-ру 20 *г* 2-*трет*-бутиланилина в 200 *г* конц. $H_2SO_4$ при — 10° постепенно добавляли 20 *г* $KNO_3$; из полученного сульфата нитроамина действием $NH_4OH$ выделено свободное основание (**VI**), т. пл. 71,5—72,5° (из водн. сп.) Положение группы $NO_2$ было доказано дезаминированием **VI** $H_3PO_2$ с последующим восстановлением нитрогруппы и получением ацетильного производного амина; Из **VI** действием **V** получен **II**, т. кип. 103,5—104°/3 *мм*, т. пл. 12,5—13°. Хлоргидрат 4-*трет*-бутил-5-нитроанилина (Shoesmith, Mackie, J. Chem. Soc., 1928, 2334) был обычным путем переведен в **IV**. Для получения **III** *n*-*трет*-бутилацетанилид (20 *г*) нитруют дымящейся $HNO_3$ (200 *мл*) в 4-ацетамидо-3,5-*трет*-бутилдинитробензол, выход 53%, т. пл. 132—133°, который деацетилируют и затем деаминируют описанным методом (Cohen, McCandlish, J. Chem. Soc., 1905, **87**, 1257), что дает 1-*трет*-бутил-3,5-динитробензол (**VII**), т. пл. 99,5—100,5°. Восстановление **VII** по методу тех же авторов приводит к 3-*трет*-бутил-5-нитроанилину, т. пл. 73° (ацетильное производное, т. пл. 159,5—160°). Действием **VI** амин переведен в **III**, т. кип. 76°/1 *мм*. Часть V, см. РЖХим, 1956, 71582. Г. Балуева

**34241. $S_N$ механизм реакций ароматических соединений. XX. Нуклеофильность феноксидов. Лейхи, Ливерс, Миллер, Паркер** (The $S_N$ mechanism in aromatic compounds. XX. The nucleophilicity of phenoxides. Leahy G. D., Liveris M., Miller J., Parker A. J.), Austral. J. Chem., 1956, **9**, № 3, 382—390 (англ.)

Определены константы скорости (*k*) бимолекулярной р-ции $CH_3O^-$ (**I**), $C_6H_5O^-$ (**II**), *м*-$NO_2C_6H_4O^-$ (**III**), *n*-$NO_2C_6H_4O^-$ (**IV**) и 2,4-$(NO_2)_2C_6H_3O^-$ (**V**) с 1-хлор-2,4-динитробензолом в метиловом спирте при нескольких т-рах. Получены следующие значения энергии активации (*E* в *ккал*) и предэкспоненциального множителя (lg*B*): **I**, 17,4, 11,2; **II**, 18,7, 10,7; **III**, 20,4, 10,7; **IV**, 22,0, 10,3 (с пикрилхлоридом соответственно 15,3 и 9,7); **V**, 24,9, 9,6. Графич. путем показано существование линейной зависимости между *k* (или *E*) и $pK_a$ соответствующего фенола, которая может быть выражена ур-нием: $\lg k = -1{,}896-(0{,}914 \pm 0{,}040)(9{,}97-$ $-pK_a$ в воде) и $E = 18830 + (1060 \pm 47)(9{,}97 - pK$ в воде). Уменьшение скорости р-ции при переходе от **I** к **II** объясняется тем, что феноксиды менее доступны нуклеофильной атаке вследствие сопряжения неспаренных электронов кислорода с бензольным кольцом. Ур-ние Хамметта для **II**—**V** имеет вид $\lg k = -1{,}901-(2{,}027 \pm 0{,}080)$ $\sigma$ (или $\sigma^*$), при этом величина $\rho$ (2,027) близка к значению $\rho$ для ионизации фенолов (2,220). Полученные результаты подтверждают существование соотношения между основностью и нуклеофильностью, аналогично соотношению Бренстеда между силой к-ты или основания и каталитич. активностью. Сообщение XIX см. РЖХим, 1957, 22796. Г. Балуева

**34242. $S_N$-механизм реакций ароматических соединений. Часть XXI. Эпполетт, Миллер** (The $S_N$ mechanism in aromatic compounds. Part XXI. Hep-

polette R. L., Miller Joseph), J. Chem. Soc., 1956, July, 2329—2334 (англ.)

В опубликованном ранее сообщении об относительных скоростях замещения (ОСЗ) Cl на $OCH_3$-группу в 1-R-4-хлор-3-нитробензолах (I) было показано, что $SO_2X$ является активирующей группой и что степень ее активирующего влияния зависит от X (см. РЖХим, 1955, 48791). Для характеристики влияния природы X измерена кинетика вышеуказанной р-ции в абс. $CH_3OH$ при 0, 50 и 100°. Для разных R найдены следующие значения энергии активации (в *ккал·моль*$^{-1}$), фактора частоты ($\lg B$) и ОСЗ при 50°: H, 23,6, 10,4, 1; $SO_2NH^-$, 21,5, 10,3, 26,0; $SO_3^-$, 23,1, 10,5, 5,44; $SO_2NC_5H_{10}$, 18,8, 10,9, 6090; $SO_2N(CH_3)_2$, 19,2, 11,3, 7570; $SO_2N(CH_3)C_6H_5$, 18,6, 10,9, 8140; $SO_2CH_3$, 18,6, 11,1, 12800; $SO_2C_6H_5$, 18,88, 11,4, 18400. По степени активирования р-ции R располагаются в порядке: $H < SO_2NH^-$, $SO_3^- < SO_2C_5H_{10}$, $SO_2N(CH_3)_2$, $SO_2N(CH_3)$ $(C_6H_5 < SO_2CH_3 < SO_2C_6H_5$, который соответствует теоретически предсказанному. Для сравнения влияния $SO_2CH_3$ и R других типов приведены ОСЗ при 0° и 50°, $\Delta E$ и $\Delta \lg B$ (по сравнению с R = H, 1, 1, 0, 0): $N_2^+$, $3{,}83 \cdot 10^8$, —, $-7100$, $+3{,}6$; $NO_2$, $6{,}73 \cdot 10^5$, $1{,}14 \cdot 10^5$, $-6200$, $+0{,}8$; $SO_2CH_3$, $5{,}29 \cdot 10^4$, $1{,}28 \cdot 10^4$, $-5000$, $+0{,}7$; $COCH_3$, $8{,}08 \cdot 10^3$, $1{,}99 \cdot 10^3$, $-4900$, 0, $N(CH_3)_3^+$, $2{,}59 \cdot 10^4$, $1{,}30 \cdot 10^4$, — 2650, $+1{,}8$. Порядок влияния, $H < COCH_3 < N(CH_3)_3^+ < SO_2CH_3 < NO_2 < N_2^+$, указывает на относительно малый активирующий эффект *—I*-групп по сравнению с *—J —T*-группами. Большое сходство характеристик $SO_2CH_3$ и $NO_2$ позволяет предположить, что из двух структур $—S^{++}(—O^-)_2X$ (I) и $—S^+(=O)(—O^-)X$, обычно предлагаемых для группы $SO_2X$, более правильной является вторая. Все I, содержащие сульфамидную группировку, были синтезированы р-цией 5 *г* I ($R = SO_2Cl$) с соответствующими аминами в ацетоне (10—20 *мл*) при 20°: I ($R = SO_2NC_5H_{10}$) (из 3,3 *г* пиперидина), выход 70%, т. пл. 132°; I ($R = SO_2N(CH_3)_2$) (из 4,5 *г* диметиламина), т. пл. 103,5°; I, $R = SO_2N(CH_3)C_6H_5$ (из 2,1 *г* N-метиланилина), т. пл. 103°. При проведении р-ции во всех случаях были выделены соответствующие продукты р-ции, 1-R-4-метокси-3-нитробензолы, в том числе: $R = SO_2NC_5H_{10}$, т. пл. 122,5°; $SO_2N(CH_3)_2$, т. пл. 110,5°; $R = SO_2N(CH_3)C_6H_5$, т. пл. 121°, $SO_2C_6H_5$, т. пл. 92°. Все т-ры плавления исправлены, р-ритель всюду $CH_3OH$. Г. Балуева

**34243. Замещение в полиметилбензолах IV. Определение способности к реакциям с галоидами положений мета и пара. Бромирование некоторых галоидополиметилбензолов бромом в нитрометане. Иллуминати, Марино** (Substitution in polymethylbenzenes. IV. The determination of reactivities meta and para to halogens. The bromination of some halopolymethylbenzenes by bromine in nitramethane. Illuminati Gabriello, Marino Gianlorenzo), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 19, 4975—4980 (англ.)

Изучено влияние галоида на относительные реакционноспособности ($k/k_0$) мета- и пара-положений в галоидополиметилбензолах, по сравнению с незамещ. углеводородами. Для этого определены скорости бромирования 2-галоидозамещ. (галоид — F, Cl, Br и J) в ряду мезитилена (I), 4-галоидозамещ. в ряду изодурола (II) и 3-галоидозамещ. в ряду дурола (III) в $CH_3NO_2$, $CH_3COOH$, либо в их смесях. Значения $k/k_0$ получены из данных по бромированию с учетом кол-ва эквивалентных положений, атомы которых участвуют в р-ции. Ниже перечисляются заместитель, значение $\lg k/k_0$: для I, H ,0; F, −3,068; Cl, −3,307; Br −3,361; J, −2,947; для II, H, 0; F, −2,914; Cl, −3,192; Br, −3,202; J, −2,480; для III, H, 0; F, +0,664; Cl, −0,839; Br, −1,209; J, −1,096. В изученных концентрациях (0,01—0,02 *M*) р-ции как в $CH_3NO_2$, так и в $CH_3COOH$ третьего порядка. В случае мета-замещения (в ряду I и II) галоиды имеют сходные дезактивирующие влияния (порядка $10^3$), некоторое различие имеет место только для более тяжелых атомов: в случае пара-замещения (ряд III) F оказывает активирующее, а остальные галоиды дезактивирующее действие, причем реакционноспособности весьма аналогичны (особенно для F и Cl) таковым в р-циях моногалоиднафталинов (J. Amer. Chem. Soc., 1948, 100). Из характера различий между значениями $k/k_0$ для мета-положения следует, что индукционное влияние галоидов в переходном состоянии при бромировании мало́ по сравнению с общей дезактивацией мета-положения. Влияние галоидов имеет минимум в случае Br, причем галоиды по своему действию составляют ряд: $F > Cl \sim \sim Br < J$. Такое отступление от правила в случае р-ции в мета-положении приписывается резонансному эффекту, который хотя и является небольшим, но сказывается, особенно в случае F, ввиду слабости индуктивных эффектов. Из вышесказанного авторы заключают, что энергия активации и энтропийные факторы, связанные со стерич. эффектами, приблизительно постоянны в мета- и пара-рядах и, следовательно $k/k_0$ отражают специфич. электронные влияния самих галоидов. Отсюда следует, что значения $k/k_0$ могут служить мерилами парц. скоростей р-ций моногалоидобензолов: $f_n/f_m \approx (k/k_0)_n / (k/k_0)_m$ и, следовательно, соотношения изомеров мета и пара, полученных при бромировании галоидобензола, подчиняются ур-нию: пара/мета $= (k/k_0)_n / 2(k/k_0)_м$. Используя новые значения $\sigma^*$ в ур-нии Хамметта, для электрофильных р-ций вычислена константа $\rho$ р-ции, равная −8,64. Сообщение III см. РЖХим, 1954, 34104. Г. Пек

**34244. Бромирование полиметилбензолов в водной уксусной кислоте. Кифер, Андрюс** (The bromination of polymethylbenzenes in aqueous acetic acid. Keefer R. M., Andrews L. J.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 15, 3637—3641 (англ.)

Изучено влияние полярности р-рителя на скорость р-ции бромирования $Br_2$ полиметилбензолов: мезитилена (I), изодурола (II) и пентаметилбензола (III) в 90%-ной (по объему) $CH_3COOH$. Скорость р-ции определялась спектроскопически (по изменению оптич. плотности при 448 или 450 *м*μ). Р-ция первого порядка по отношению к конц-ии I—III и смешанного порядка по отношению к конц-ии $Br_2$. Начальная скорость бромирования I в 90%-ной $CH_3COOH$ возрастает с увеличением начальной конц-ии $Br_2$. Скорость р-ции выражается ур-нием, найденным для неводн. сред: $R = -d[Br_2]_T/dt = k_1[ArH][Br_2] + k_2[ArH] \cdot [Br_2]^2$, где $[Br_2]_T$ — общая конц-ия свободного и связанного брома (в виде молекулярного комплекса с углеводородом или с $Br^-$, или HBr). Эффективным бромирующим агентом является только свободный бром, а не $Br_3^-$, накапливающийся по ходу р-ции. Значения $R/(ArH)(Br_2)$ при постоянном значении $(Br_2)$ не зависят от увеличения конц-ии бром-иона. Определены значения $k_1$ и $k_2$ при различных конц-иях углеводорода, $Br_2$, а также добавок $CH_3COONa$ и NaBr. Значения $k_1$(*л/моль·сек*) и $k_2$(*л*$^2$/*моль*$^2$*·сек*) для II — 0,86 и 520. Бромирование I—III не катализируется HBr. Бромирование менее реакционноспособных дурола и пентаэтилдурола в 90%-ной $CH_3COOH$ тормозятся HBr гораздо сильнее, чем это можно предположить вследствие образования $Br_3$; вероятно, имеет место обратная р-ция между $Br^-$ и реакционноспособным промежуточным в-вом: $ArHBr^+ + Br^- \rightarrow ArH + Br_2$. В 100%-ной $CH_3COOH$ бромирование I тормозится HBr гораздо меньше, чем в 90% видимо, $HBr_3^-$ в этих

условиях также является бромирующим агентом ($k_1$ и $k_2$ увеличиваются в 800 и 90 раз соответственно). На возрастание скорости р-ции влияет не только увеличение диэлектрич. постоянной среды, но и изменение гидроксильного характера р-рителя. Зависимость скорости р-ции от степени сольватации иона $Br^-$ р-рителем в результате образования водородной связи изучалась при бромировании I в дейтерированных средах (добавки $CH_3COOD$ и $D_2O$). $k_1$ уменьшается с увеличением содержания D в среде. Величина этого эффекта позволяет полагать, что связь H—O р-рителя ослабевает, но не рвется в определяющей скорость стадии. Изменения $k_2$ незначительны; они возрастают в присутствии $NaClO_4$. Изучалось также каталитич. воздействие $D_2O$ и $H_2O$ на скорость бромирования I (в $CCl_4$); р-ция идет быстрее в среде, не содержащей дейтерия. Скорость бромирования I в $CH_3COOH$ заметно возрастает при прибавлении $HClO_4$. В. Титов

**34245. Бромирование непредельных углеводородов.** **Петров А. А.**, Химия и технол. топлива, 1956, № 7, 24—32

Проведено определение бромных чисел по методу Кауфмана (р-р $Br_2$ в $CH_3OH$) для 120 непредельных углеводородов и рассмотрен механизм бромирования. Предложена схема процесса с начальным образованием иона карбония $R'CR''{=}CHR''' + CH_3OH \cdot Br_2 \rightarrow [R'C^+R''CHBrR''' + CH_3OH \cdot Br^-]$ (I), который дальше может образовать: 1) нормальный продукт присоединения $R'CR''BrCHBrR'''$, 2) монобромид (отщепив протон от алкильной группы, связанной с $C^+$): $I \rightarrow R'CH{=}CR''HBrR''' + HBr$, 3) метоксипроизводное: $I \rightarrow R'C(R'')(OCH_3)CHBrR''' {=} HBr$. Кол-во выделяющейся при р-ции HBr, выраженное молярным отношением образовавшегося HBr к поглощенному $Br_2$ в % ($K$), зависит от строения углеводорода. Величина $K$ может служить для оценки разветвленности алкенов. Так, для олефинов строения —C=C $K = 12—14\%$, а для $—C(CH_3){=}C$ $K = 24—27\%$. Склонность к аномальным направлениям р-ции объяснена поляризацией двойной связи под влиянием алкильных и фенильных радикалов и, вероятно, пространственными затруднениями присоединению Br. Показано, что величина бромного числа для ряда углеводородов (2,4-диметилалкены, 1-алкилциклоалкены с разветвленным заместителем и др.) повышена, это может быть вызвано способностью некоторых монобромидов быстро реагировать с избытком $Br_2$, образуя трибромиды. А. Курсанова

**34246. Скорости сольволиза некоторых арилметилхлоридов и простая трактовка этой и сходных реакций методом молекулярных орбит.** **Дьюар, Сампсон** (The rates of solvolysis of certain arylmethyl chlorides, and a simple molecular-orbital treatment of this and similar reactions. Dewar M. J. S., Sampson R. J.), J. Chem. Soc., 1956, Aug., 2789—2797 (англ.)

Для сольволиза арилметилхлоридов $ArCH_2Cl$ (где Ar = фенил, 1-, 2-, 3-, 4- и 9-фенантрил, 1- и 2-нафтил, 3-пиренил, 1,2-бенз-10-антрил, 9-антрил) во влажной HCOOH (I), как процесса $S_N1$, предложена следующая упрощенная суммарная схема: $ArCH_2Cl \overset{k_1}{\rightleftarrows} Cl^- + ArCH_2^+ \overset{H_2O}{\rightleftarrows} ArCH_2OH_2^+$ (1), так как все остальные стадии сольволиза с участием молекул I протекают значительно медленнее указанных в схеме. Кинетика р-ций изучалась кондуктометрически при 25°. Определены значения $k_1$ прямой р-ции (1) и $k_2$ для обратной р-ции $ArCH_2OH + HCl \overset{k_2}{\rightleftarrows} ArCH_2Cl + H_2O$ (2). Константа равновесия $k = [ArCH_2Cl][H_2O]/[BrCH_2OH][HCl]$. Теоретич. расчет $k_1$ произведен на основе метода молекулярных орбит (МО). Если предположить, что в переходном состоянии $ArCH_2^+$ и $Cl^-$ представляют собой 2 иона, между которыми нет ковалентной связи, то $\lg k_1 = -\Delta E^*/2{,}3RT + \Delta S^*/2{,}3R$, где $\Delta E^*$ и $\Delta S^*$ — энергия и энтропия активации. Составляющие суммы $\Delta E^* = \Delta E_\sigma + \Delta E_\pi + \Delta E_s$ обусловлены расщеплением связи C—Cl, изменением энергии $\pi$-электронов, когда внециклич. атом C становится сопряженным с Ar, и различием в энергии сольватации. Показано, что в рассматриваемом случае $\Delta E_\pi = B + 2\beta \cdot a_{or}$, где $\beta$ — резонансный интеграл между Ar и соседним атомом боковой цепи, $a_{or}$ — коэфф. несвязывающей МО для атома C в Ar, $B$—константа. В первом приближении $\Delta E_\sigma$, $\Delta E_s$, $\Delta S^*$ не зависят от Ar, поэтому при т-ре $T$ $\lg k_1 = -2\beta a_{or}/2{,}3RT + D$, где $D$ — константа. Подтверждением теории является линейная зависимость между величинами $\lg k_1$ и $2a_{or}$ для различных $ArCH_2$. В согласии с теорией получены 2 параллельные линии, так как по положению боковой цепи изученные соединения делятся на 2 класса: типа «бензола» и типа «1-нафталина» (в последнем атом H находится в пери-положении к боковой цепи). Сольволиз во втором типе соединений протекает медленнее, чем в первом. Наклон линий равен $2{,}3RT/\beta$, что дает значение $\beta = 30$ *ккал*. Для сравнения использованы данные сольволиза тех же соединений в тройной смеси $H_2O$ — I—диоксан (II) (см. РЖХим, 1956, 71571), где также наблюдаемый эффект замедления в ряду соединений типа «1-нафталина» приписывался стерич. трудностям. Авторы отвергают это предположение, ибо любое изменение конфигурации переходного состояния, делающее один из классов менее выгодным для сопряжения, приведет к изменению $\beta$ и, следовательно, к непараллельности линий на графике, что не наблюдается. Поэтому авторы объясняют этот эффект увеличением энергии $\sigma$-связей в переходном состоянии для класса «1-нафталин». В молекуле $ArCH_2Cl$ или ионе $ArCH_2^+$ нет стерич. ограничений, если Ar из класса «бензола», но если Ar из второго класса, то все атомы не могут стать копланарными без того, чтобы атомы H боковой цепи и пери-атом H кольца не мешали друг другу. Вероятно, эффект замедления обусловлен возникающей энергией напряжения. Для сольволиза она равна $\sim 2$ *ккал*, а в смеси $H_2O$ — I — II $\sim 1{,}5$ *ккал* ($\beta = 20$ *ккал*). Величина $K$ мало меняется с изменением конц-ии $H_2O$ и ее постоянство для всех соединений предполагает, что в молекуле $ArCH_2Cl$ при наличии пери-атома H нет дополнительного эффекта напряжения. Полученные данные подтверждают одинаковость механизмов сольволиза во всех рассмотренных случаях. Между нуклеофильностью окружения и величиной $\beta$ существует связь: чем больше $\beta$, тем меньше нуклеофильность окружения. С возрастанием $\beta$ увеличивается стабильность иона $ArCH_2^+$. Авторы считают, что $\beta$ можно рассматривать как параметр, величина которого для данной р-ции дает представление о ее переходном состоянии. Е. Шусторович

**34247. Катализируемый хлором гидролиз изопропилового эфира фторангидрида метилфосфиновой кислоты (зарина) в водном растворе.** **Эпстейн, Баяэр, Сакс, Демек** (The chlorine-catalyzed hydrolysis of isopropyl methylphosphonofluoridate (Sarin) in aqueous solution. Epstein Joseph, Bauer Virginia E., Saxe Melvin, Demek Mary M.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 16, 4068—4071 (англ.)

Гидролиз $(изо\text{-}C_3H_7O)(CH_3)POF$ (I) в воде при pH 5—9 катализируется ионами $OCl^-$. Продукты р-ции идентичны продуктам обычного гидролиза (соответствующая к-та и HF). Р-ция бимолекулярна, так как хотя конц-ия $OCl^-$ не меняется в процессе р-ции,

скорость р-ции первого порядка по отношению к конц-иям I и $OCl^-$. Константа скорости при 25° равна 600 *л моль*$^{-1}$ *мин*$^{-1}$. Характер катиона, связанного с $OCl^-$, а также присутствие ионов $Cl^-$ не влияет на каталитич. действие $OCl^-$. Предложен механизм р-ции, включающий бифункциональную атаку $OCl^-$, причем кислород гипохлорита атакует атом фосфора, а положительно заряженный хлор атакует кислород фосфора (или фтор), чем вызывается поляризация и облегчается замещение. Г. Балуева

34248. **Механизмы реакций ртутьорганических соединений. III. Получение и реакции замещения ртутьорганических соединений с ртутью у головы моста. Уинстейн, Трейлор** (Mechanisms of reaction of organomercurials. III. Preparation and substitution reactions of bridgehead mercurials. Winstein S., Traylor T. G.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 11, 2597—2603 (англ.)

Положение заместителей у головы моста системы бицикло-(2,2,1-гептана, исключающее возможность обращения конфигурации, делает эти заместители крайне инертными в р-циях нуклеофильного замещения. Авторами изучено поведение таких соединений в ряде радикальных и электрофильных р-ций (ЭР). Были получены 4-камфилмеркурхлорид (I), -бромид (II), -йодид (III), -нитрат (IV) и дикамфилртуть (V). Оказалось, что в ряде ЭР производные 4-камфилртути по реакционной способности занимают промежуточное положение между 2-метил-2-фенил-1-пропильным (неофильным) и *н* бутильным аналогами. Р-ция III с $J_2$ также, как и р-ция симметризации под действием $Na_2SnO_2$ протекает по свободнорадикальному механизму, так как скорость ее зависит от освещения, перекисей, присутствия в реакционной смеси $O_2$ и воды. В чистом безводн. диоксане при 40° константа скорости этой р-ции равна $1{,}4 \cdot 10^{-3}$ *сек*$^{-1}$*M*$^{-1}$, приблизительно равная таковой для *н*-$C_4H_9HgCl$ ($1{,}5$—$2 \cdot 10^{-3}$ *сек*$^{-1}$ *M*$^{-1}$). Изучены р-ции электрофильного замещения. III реагировал в водно-диоксановой среде с $J_2$ в присутствии $J^-$ с образованием 4-йодкамфана (VI) по р-ции второго порядка; V под действием $HgCl_2$ при 25° дал с хорошим выходом I. Изучен также ацетолиз V при 50 и 75° и показано, что эта р-ция первого порядка. При добавлении в лед. $CH_3COOH$ $HClO_4$ р-ция становится второго порядка с константой скорости $1{,}6 \cdot 10^{-3}$ *сек*$^{-1}$ *M*$^{-1}$ при 25°. Восстановление I $LiAlH_4$, которое авторы рассматривают как ЭР, дало камфан (VII). Все электрофильные замещения, проведенные с производными I, идут с сохранением конфигурации. Сделан вывод о том, что вообще электрофильное замещение у насыщ. атома углерода должно протекать с сохранением конфигурации. Значительную легкость свободнорадикальных и ЭР, протекающих у головы моста, авторы объясняют тем, что в данном случае в отличие от нуклеофильных р-ций нет препятствия для использования 2s орбит для гибридизации у углеродного атома, стоящего у головы моста, как это имеет место при образовании катиона. 2,4-дихлоркамфан, полученный из камфоры (Meerwein H., Wortmann R., Liebiegs Ann. chem., 1923, **435**, 190), т. пл. 175°, гидрировали в спирт. KOH над скелетным Ni, выход 4-хлоркамфана (VIII) 52%, т. пл. 180°. Из 1,4 *г-атома* Li в 25 *мл* циклогексана и 0,1 моля VIII (в атмосфере $N_2$, 8 час.) получают 4-камфиллитный (IX), который без выделения прибавляют к р-ру 0,15 моля $HgCl_2$ в 25 *мл* циклогексана, через 15 час. (50°) получают I, выход 57%, т. пл. 258,5—259° (из этилацетата). Через р-р 0,01 моля IX пропускали сухой $CO_2$, выход 4-камфанкарбоновой к-ты 90%, т. пл. 199—200° (из водн. сп.). 0,01 моля VIII в циклогексане обрабатывают 0,01 моля $J_2$, петр. эфиром осаждают VI, выход 26%, т. пл. 127,8—128° (из $CH_3OH$). К $C_2H_5ONa$ (из 0,027 *г-атома* Na и 40 *мл* сп.) прибавили 0,0134 моля I, нагревали при 50° до растворения I, при 10° отделили NaCl, к фильтрату добавили водн. р-р 0,03 моля KJ и подкислили разб. $CH_3COOH$, выход III 60%, т. пл. 239,9—240° (из этилацетата). Аналогично из I получен II, т. пл. 250,6—251,2°. 0,008 моля I и 0,009 моля $AgNO_3$ в 200 *мл* абс. $CH_3OH$ перемешивали 18 час., упаривали досуха, петр. эфиром извлекли IV, выход 75%, т. пл. 138,6—139,1°. 0,0268 моля I при обработке $Na_2SnO_2$ дает V, выход 39%, т. пл. 182—186° (из $CH_3OH$ + этилацетата). V получен также с 10%-ным выходом нагреванием (12 час.) 0,085 моля IX и 0,038 моля $HgCl_2 \cdot 0{,}01$ моля I восстанавливают 0,005 моля $LiAH_4$ в абс. эфире (5 час., 0°, затем 12 час., 25°), выход VII 19%. 0,00823 моля III в 10 *мл* диоксана при обработке $J_2$ в атмосфере $N_2$ дает VI, выход 88,4%, т. пл. 128°. 0,0106 моля V в лед. $CH_3SOOH$ (40 *мл*) и 5 *г* LiCl в 10 *мл* воды дают 37% I, т. пл. 254—255,5° (из ацетона + петр. эф. при —80°). 0,301 *ммоля* $HgCl_2$ и 0,314 *ммоля* V в 3,1 *мл* эфира (48 час.) дают I, выход 87%. Сообщение II см. РЖХим, 1957, 774. И. Крицкая

34249. **Реакция отщепления в циклических системах. V. Общий основной катализ *цис*-и *транс*-отщепления в ряду циклопентана и циклогексана. Уэйнсток, Пирсон, Бордуэлл** (Elimination reactions in cyclic systems. V. General base catalysis of *cis* and *trans* eliminations in the cyclohexane and cyclopentane series. Weinstock Joseph, Pearson R. G., Bordwell F. G.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 14, 3473—3477 (англ.)

Для решения вопроса, протекает ли *цис*- и *транс*-отщепление элементов *n*-толуолсульфокислоты (I) от *транс*- и *цис*-*n*-толилсульфонатов 2-(*n*-толилсульфонил)-циклогексанола (II), 2-(*n*-толилсульфонил)-циклопентанола (III) и 1-(*n*-толилсульфонил)-пропанола-2 (IV) через стадию образования карбаниона, изучена кинетика этой р-ции в присутствии буферных р-ров, содержащих I, $(CH_3)_3N$ (V) или $(C_2H_5)_3N$ (VI), а в случае *транс*-II также пиперидин (VII) в среде 50%-ного водн. диоксана при 25°. Определения производились кондуктометрически в присутствии большого избытка амина; скорость р-ции возрастает при увеличении конц-ии амина и остается неизменной при добавлении различных кол-в хлоргидрата VII, на основании чего авторы утверждают, что эти р-ции принадлежат к типу катализируемых обобщенными основаниями и не протекают через промежуточное образование стабильного карбониевого аниона типа $^-C - C - SO_2R$, либо что его полупериод существования не превышает $\sim 10^{-9}$ сек. (ср. сообщение IV, РЖХим, 1957, 30463). Отщепление I в присутствии щелочи от II — IV происходит значительно быстрее, чем в присутствии аминов, что объяснено меньшей силой аминов, как оснований по сравнению со щелочами. С V р-ция идет быстрее, чем с VI, что объяснено большими пространственными препятствиями в случае VI. На основании того, что скорости отщепления I от *цис*- и *транс*-III в присутствии V мало разнятся друг от друга, предполагается, что электростатич. и пространственный факторы влияют на кинетику сильнее, чем таковые, связанные с установлением планарного четырехцентрового переходного состояния, и именно они благоприятствуют *транс*-отщеплению I. Перечисляются в-во, константа скорости в *л моль*$^{-1}$ *сек*$^{-1}$ с V, то же с VI: *транс*-II, $1{,}13 \cdot 10^{-4}$, $8{,}0 \cdot 10^{-6}$, $5{,}10 \cdot 10^{-4}$ (с VII); *цис*-II, $2{,}87 \cdot 10^{-3}$, $9{,}3 \cdot 10^{-4}$; *транс*-III, $1{,}30 \cdot 10^{-2}$, $10{,}1 \cdot 10^{-4}$; *цис*-III, $1{,}56 \cdot 10^{-2}$; $6{,}77 \cdot 10^{-3}$; IV, $1{,}32 \cdot 10^{-1}$, $5{,}93 \cdot 10^{-2}$, $7{,}10 \cdot 10^{-3}$ (с $NH_3$). В. Дашунин

34250. **Одновременное бимолекулярное замещение и отщепление. Уинстейн, Даруиш, Холнесс** (Merged bimolecular substitution and elimination.

Winstein S., Darwish D., Holness N. J.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 12, 2915 (англ.)

На основании того, что из *транс*-4-*трет*-бутилциклогексил-*n*-толилсульфоната (I) под действием LiBr в ацетоне при 75°, а также LiBr, NaJ, $(C_4H_9)_4NBr$, образуются одновременно (II) и (III) (см. схему), авторы предполагают, что эта р-ция протекает через промежуточное состояние (IV), общее для образования как II, так и III. Авторы считают, что предложенный механизм не следует ограничивать случаями отщепления HX (X — галоид) и что его можно распространить также и на случай отщепления ZX, где Z — тоже галоид и др.



В. Кудрявцев

**34251. Влияние пространственной близости. I. 6-аминоциклодеканол и 11-азабицикло-[4,4,1]-ундецен-1 из 6-аминоциклодеканона. Коп, Коттер, Роллер** (Proximity effects. I. 6-aminocyclodecanol and 11-azabicyclo-(4,4,1)-undecene-1 from 6-aminocyclodecanone. Cope Arthur C., Cotter Robert J., Roller George G.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 13, 3590—3594 (англ.)

При восстановлении оксима 6-оксициклодеканона (I) Na в *н*-$C_4H_9OH$ наряду со смесью *цис*- и *транс*-изомеров 6-аминоциклодеканола (II) (общий выход 72%, т. кип. 120°/0,2 *мм*) образуется 11-азабицикло-[4,4,1]-ундецен-1 (III) (выход 24%, т. кип. 79—79,5°/3 *мм*, $n^{25}D$ 1,5139), возникновение которого обусловлено пространственной близостью гидроксильной и оксиминной групп I. Авторы считают, что восстановление I сопровождается внутримолекулярным окислением — восстановлением с образованием 6-аминоциклодеканона (IV), дальнейшая дегидратация которого приводит к III. Из смеси *цис*-, *транс*-II дробной кристаллизацией из $CH_3CN$ и сублимированием при 0,2 *мм* выделены изомеры с т. пл. 108,2—109,6° и с т. пл. 68,8—74,2°. Строение III, представляющее интерес из-за наличия двойной связи в голове моста гетеробициклич. [4.4.1]-системы, подтверждено: 1) образованием нерастворимого в щелочи N-бензолсульфопроизводного, т. пл. 144—144,6° (из 50%-ного сп.), и 11-фенилтиокарбамоилпроизводного, т. пл. 150—152° (из водн. сп.); 2) образованием IV (N-бензолсульфопроизводное IV, т. пл. 93,6—94,6° (из абс. сп.), семикарбазон N-бензолсульфопроизводного IV, т. пл. 171,4—174° (разл.; из водн. сп.)) при кипячении III с 10%-ной HCl; 3) колич. восстановлением III над 10-ным Pd/C в 11-азабицикло-[4.4.1]-ундекан (V) (т. кип. 72—73°/3,5 *мм*, $n^{25}D$ 1,4999; N-бензолсульфопроизводное, т. пл. 171—172,5 (из сп.); 4) с помощью УФ- и ИК-спектров. Структура V доказана встречным синтезом из II (кипячение со скелетным Ni в декалине) и образованием циклодецен-5-илдиметиламина (VI) (пикрат, т. пл. 140—141,8° (из сп.)) при исчерпывающем метилировании V (11-метил-11-азабицикло-[4,4,1]-ундекан, т. кип. 78—79°/3,5 *мм*, $n^{25}D$ 1,4947; пикрат, т. пл. 250—251,5° (разл.; из сп.); йодметилат, т. пл. 285—286,5° (разл.)); при гидрировании над Pt (из $PtO_2$) VI превращается в циклодецилдиметиламин, идентифицированный через пикрат, т. пл. 145,8—147,4° (из сп.). Гидрирование I над скелетным Ni (85—90°, 100—125 *ат*) в р-ре $CH_3OH$, насыщ. $NH_3$, приводит к II и 1,6-диаминоциклодекану (VII), возникающему, по-видимому, при восстановительном аминировании промежуточно образующегося IV. Для выделения из смеси II и VII кипячением с $CH_3J$ в присутствии $NaHCO_3$ превращены в йодметилат 6-диметиламиноциклодеканола и соответственно в дийодметилат 1,6-*бис*-(диметиламино)-циклодекана, т. пл. 308—309° (из $CH_3OH$). При гидрировании I над высокоактивным скелетным Ni (~20°, 120—125 *ат*) образуется смесь изомерных II, выход 68%. Гидрирование диоксима димерной перекиси 1,6-циклодекандиона над высокоактивным скелетным Ni в р-ре $CH_3OH$ (50°, ~133 *ат*) также приводит к II, выход 66%. 6-оксициклодеканон (VIII) получен по ранее описанному методу (Cope A. C., Holzman G., J. Amer. Chem. Soc., 1950, 72, 3062), но окисление декалина проводилось при 120—130°; выход образующейся при этом гидроперекиси *транс*-9-декалила 3,5%. I получен из VIII с выходом 86%, т. пл. 110—112°. При обработке III 99,5%-ной $D_2O$ в присутствии небольшого кол-ва $Na_2CO_3$ образуется 11-D-11-азабицикло-[4,4,1]-ундецен-1 (IX). Приведен УФ-спектр III и кривые ИК-спектров III и IX.

А. Гуревич

**34252. Влияние пространственной близости. II. 1,9- и *цис*-1,2-окталин из *n*-толуолсульфоната *транс*-циклодецен-5-ола-1. Коп, Коттер, Роллер** (Proximity effects. II. 1,9- and *cis*-1,2-octalin from *trans*-5-cyclodecen-1-yl *p*-toluenesulfonate. Cope Arthur C., Cotter Robert J., Roller George G.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 13, 3594—3599 (англ.)

Исчерпывающим метилированием 6-аминоциклодеканола (I) синтезирован *транс*-циклодецен-5-ол-1 (II), строение которого подтверждено превращением в циклодеканол (III) при поглощении 1 моля $H_2$ над Pt (из $PtO_2$). При гидрировании II над Pd/C в $CH_3OH$ или $CH_3COOH$ поглощается лишь 0,64—0,76 моля $H_2$, а над Pd/C в $C_2H_5OH$ и атмосфере $N_2$ всего 0,39 моля, что объясняется частичным превращением II в циклодеканон (IV) в результате внутримолекулярного окисления — восстановления, легко протекающего ввиду пространственной близости гидроксила и двойной связи (ДС). В присутствии Pt IV, по-видимому, гидрируется далее в III. Нагреванием II с *n*-$C_6H_4SO_2Cl$ в присутствии $C_5H_5N$ при —10° получен тозилат II (V), выход 45%, т. пл. 62,2—63,2° (из эф.-петр. эф.); при ~20° V не образуется, а при 0—5° выход V всего 29%. При нагревании с диэтиланилином (VI) (45 мин., 160—170°) V с 59%-ным выходом превращается в смесь примерно равных кол-в 1,9-окталина (VII) и *цис*-1,2-окталина (*цис*-VIII), строение которых установлено по ИК-спектру и окислением их $OsO_4$ соответственно в *цис*-декалиндиол-1,9, т. пл. 83—84°, и *цис*-декалин-*цис*-диол-1,2, т. пл. 85,4—85,8°. При гидрировании смеси VII и *цис*-VIII над 10%-ным Pd/C образуется смесь *цис*- и *транс*-декалинов. Образование циклич. системы окталина, а не ДС при отщеплении *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ от V объясняется пространственной близостью *n*-$CH_3C_6H_4SO_3$-группы и ДС. Найдено, что при нагревании ди-*n*-тозилового эфира декандиола-1,6 (смесь двух стереоизомеров) с VI образуется смесь, состоящая из VII, 9,10-окталина (IX), *цис*-VIII и незначительного кол-ва *транс*-VIII, причем V является одним из наиболее вероятных промежуточных продуктов этой р-ции. Обсуждается механизм взаимодействия V с VI, первой стадией которого, по мнению авторов, является отщепление тозилат-иона с образованием карбониевого иона (X), превращающегося далее в карбониевый ион (XI), который, отщепляя протон, дает VII и *цис*-VIII. Отсутствие в продуктах р-ции *транс*-VIII не является однозначным доказательством стереоспецифичности этой р-ции, так как не исключена возможность, что промежуточно образующийся *транс*-изомер XI отщепляет протон исключительно из положения 9, давая VII. Для идентификации образующихся окталинов синтезированы VII, *цис*-VIII, *транс*-VIII и IX. IX регенерирован из его нитрозохлорида; VII синтезирован через окись из

*цис*-9-декалилдиметиламина. Для получения *цис*-VIII α-нафтол гидрируют в р-ре абс. спирта над $RuO_2$ (110°, ~108 *ат*), из образовавшейся смеси стереоизомерных декалолов-1 (XII) (выход 92%, т. кип. 100—105°/7 *мм*) дробной кристаллизацией выделяют *цис*-декалол-1 (т. пл. 91,6—92°) и переводят его в метилксантогенат, выход 60%, т. пл. 86,6—87,2° (из $CH_3OH$), который при пиролизе (30 мин. при 210—220° и 15 мин. при 250—260°) дает *цис*-**VIII**, выход 64%, т. кип. 72—73°/14 *мм*, $n^{25}D$ 1,4890—1,4900, содержащий, судя по ИК-спектру, 10% VII. Для получения *транс*-VIII смесь XII окисляют хромовой к-той в смесь *цис*- и *транс*-декалонов-1 (выход 81%), нагреванием с $CH_3ONa$ изомеризуют эту смесь в *транс*-декалон-1 (**XIII**), получают оксим **XIII**, выход 72%, т. пл. 167—168° (из сп.), ко-

V —OT⁻→ [ X → XI ] —H⁺→ VII + цис-VIII

торый при восстановлении Na в спирте превращается в *транс*-1-декалиламин (**XIV**) (выход 93%, т. кип. 94—96° 10 *мм*, $n^{25}D$ 1,4890; N-бензоильное производное, т. пл. 199,4—200,2°. Исчерпывающее метилирование **XIV** [*транс*-1-декалилдиметиламин, т. кип. 107—108°/11 *мм*, $n^{25}D$ 1,4822; пикрат, т. пл. 155—155,6° (из сп.); йодметилат, т. пл. 190° (разл.; из ацетона)] приводит к *транс*-**VIII**, выход 75%, т. кип. 70,5°/14,5 *мм*, $n^{25}D$ 1,4819—1,4827. 8,8 *г* **I**, 15 *г* 88%-ной HCOOH и 13 *г* 37%-ного $CH_2O$ нагревают до 90°, по окончании выделения $CO_2$ нагревают 14 час. при 100° и получают 6-диметиламиноциклодеканол (смесь *цис*- и *транс*-изомеров), выход 80%, т. кип. 122—123°/0,48 *мм*, $n^{25}D$ 1,5013—1,5022; йодметилат (**XV**) (смесь *цис*- и *транс*-изомеров), выход 98%, т. пл. 120—138°. Из неочищ. **XV** выделен один из стереоизомеров с т. пл. 150—152° (из $CH_3OH$-этилацетата). Р-р 5 *г* неочищ. **XV** в 80 *мл* $CH_3OH$ нагревают с AgOH (из 15 *г* $AgNO_3$), выдерживают 45 мин. при ~20°, фильтрат упаривают в вакууме, остаток нагревают при 120—125°/0,5 *мм* и получают **II**, выход 87%, т. кип. 77—78°/0,25 *мм*, $n^{25}D$ 1,5050. Приведены кривые ИК-спектров **II**, **VII**, *цис*-**VIII**, *транс*-**VIII**, **IX** и смеси **VII** и *цис*-**VIII**. А. Гуревич

34253. **Влияние строения α-гликолей ацетиленового ряда на их превращения. Венус-Даннилова Э. Д., Павлова Л. А., Фабрицы А.**, Вестн. Ленингр. ун-та, 1956, № 16, 117—125

Предложена общая схема превращения α-гликолей типа $R^1C_{(1)}(R^2)(OH)C_{(2)}(R^3)(OH)C_{(3)}\equiv C_{(4)}R^4$ (**I**) под влиянием $H_2SO_4$, а также солей Hg, объясняющая образование ацетиленовых кетонов, производных фуранов, солей дигидрофурилия, оксидигидрофуранов, этиленовых γ-кетоспиртов и диенонов. В кислой среде происходит ослабление связи $C_{(2)}$—OH. Образовавшийся $C^+_{(2)}$ может вызвать переход $R^1$ или $R^2$ от $C_{(1)}$ к $C_{(2)}$ с отщеплением 1 молекулы воды и образованием $R^1C(O)$-$C(R^2)(R^3)C\equiv CR^4$ (**II**). Особенно легко эта пинаколиновая перегруппировка происходит у **I** ($R^1$ или $R^2$-$C_6H_5$, или $R^3$-$CH_3$), а также у тех пинаконов, для которых образование карбониевого иона дигидрофурилия энергетически невыгодно. Из **I** ($R^1$ или $R^2$-H) образуются с отщеплением 1 молекулы воды фурановые производные типа $R^2C{=}C(R^3)CH{=}C(R^4)O$. Если отщепление воды невозможно, получается соль дигидрофурилия $[R^1C(R^2)C^+(R^3)CH{=}C(R^4)O]X^-$ (**III**) или $[R^1C$-$(R^2)C(R^3){=}CHC^+(R^4)O]X^-$ (**IV**). При гидролизе **III** (или **IV**) образуются свободные карбониевые основания — производные 2-оксидигидрофурана-2,5 (**V**), дающие при размыкании цикла этиленовый γ-кетоспирт $R^1C(R^2)(OH)C(R^3){=}CHC(O)R^4$ (**VI**). С повышением конц-ии $H_2SO_4$ увеличивается выход **II**, **III** (или **IV**) и **V**; выход **VI** уменьшается. Наличие $CH_3$-групп у $C_{(1)}$ способствует образованию **V**. С заменой их ароматич. радикалами эта способность уменьшается. **VI** весьма нестоек, легко дегидратируется, образуя диеноны с тем же углеродным скелетом типа $CH_2{=}C(R^2)C(R^3){=}CHC(O)R^4$, или расщепляется на кетоны с меньшим числом атомов С. В. Райгородская

34254. **Переацилирование. I. N-ацилпроизводные азотсодержащих гетероциклов. Штаб** (Transacylierungen I. N-Acyl-Verbindungen stickstoffhaltiger Heterocyclen. Staab Heinz A.), Chem. Ber., 1956, 89, № 8, 1927—1940 (нем.)

N-ацилимидазолы (**I**) [напр., N-ацетилимидазол (**II**)], N-ацетил-1,2,4-триазол (**III**) и N-ацетилтетразол (**IV**) легко отщепляют ацильную группу и могут быть использованы как мягкие ацилирующие агенты (ср. РЖХим, 1955, 49068). Спектроскопич. и кондуктометрич. методами исследована кинетика нейтр., кислого и щел. гидролиза и аминолиза этих соединений. Показано, что в нейтр. среде гидролиз гетероциклич. N-ацилпроизводных протекает через мономолекулярную диссоциацию на $RCO^+$-катион и гетероциклич. анион, тогда как при взаимодействии с более нуклеофильными аминами или $OH^-$ р-ция протекает по бимолекулярному $S_N2$-механизму. Реакционоспособность **II**—**IV** возрастает в ряду **II** < **III** < **IV**. Обмен ацильной группой внутри ряда возможен только от более «кислого» гетероцикла к менее «кислому», так, **II** и **III** ацетилируются с помощью **IV**. Найдено, что в этом ряду частота CO-группы в ИК-спектре увеличивается от 1732 *см*$^{-1}$ у N-ацетилпиррола до 1779 *см*$^{-1}$ у **IV**, что подтверждает бимолекулярное нуклеофильное расщепление амидов без нарушения «двоесвязанности» CO-группы. На основании высокой упругости пара и низкой т-ры плавления для **III** предложена симметрич. структура, которая должна обладать меньшим дипольным моментом. Смесь 0,05 моля имидазола (**V**) и 0,025 моля RCOCl в абс. $C_6H_6$ выдерживают 12 час. при ~20°, отфильтровывают хлоргидрат **V**, отгоняют $C_6H_6$ в вакууме, получают **I**, выход 80—90%. Синтезированы следующие **I** (указан N-ацил) т. пл. в °C): ацетил, 104 (из бзл. и возогнан при 70°/20 *мм*); пропионил, 38 (возогнан в вакууме); *н*-бутирил, т. кип. 90—95°/5—15 *мм* (?); *н*-валерил, т. кип. 100°/5—15 *мм* (?); *н*-капронил, 35 (из бзл. и этилацетата); *н*-каприлил, 45—47 (из бзл.), *н*-капринил, 62—63 (из этилацетата); *н*-пальмитил, 82,5—83 (из этилацетата). Аналогично **I** из 0,025 моля 1,2,4-триазола (**VI**) и 0,0125 моля $CH_3COCl$ (48 час., ~20°) получают **III**, т. пл. 40—42° (возгонка в вакууме при 25°). 0,01 моля тетразол-Ag и 0,01 моля $CH_3COCl$ (16 час., ~20°) дают **IV**, т. пл. 58—59°. Приведены кривые УФ-спектров **II**, **III**, **V** и **VI** в тетрагидрофуране, **III** и **IV** в парах. А. Гуревич

34255. **Переацилирование. II. О пространственном влиянии на гидролитическое и аминолитическое расщепление реакционноспособных N-ацильных соединений. Штаб** (Transacylierungen. II. Über die sterische Beeinflüssung der hydrolytischen und aminolytischen Spaltung reaktionsfähiger N-Acyl-Verbindungen. Staab Heinz A.), Chem. Ber., 1956, 89, № 9, 2088—2093 (нем.)

При аминолизе N-ацилимидазолов 5%-ным диэтиламином в тетрагидрофуране скорость бимолекулярной $S_N2$ р-ции сильно убывает в ряду N-ацетил- > N-пропионил > N-изобутирил > N-триметилацетил (относительные скорости 1 : 0,55 : 0,22 : 016). Напротив, скорость нейтр. гидролиза водой сильно возрастает (отно-

сительные скорости 1 : 1,4 : 4,2 : 11,2), что служит подтверждением принятого для данного случая мономолекулярного механизма. Автор считает это следствием пространственного и индуктивного (+J) влияния метильных групп. Получены N-изобутирилимидазол, т. кип. 55—92°/18 *мм*, N-триметилацетилимидазол, т. пл. 55—56°, N-пропионилтриазол, т. кип. 40—50°/18 *мм*, $n^{19}D$ 1,4735, N-изобутирил-триазол, т. кип. 74—75°/18 *мм*, N-триметилацетилтриазол, т. кип. 50°/18 *мм*, $n^{19}D$ 1,4611. В. Потапов

**34256. Внутримолекулярные реакции замещения. VIII. Образование 2-оксазолинов из N-2-бромэтилбензамидов. Хейн** (Intramolecular substitution reactions. VIII. The formation of 2-oxazolines from N-2-bromoethylbenzamides. Heine Harold W.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 15, 3708—3710 (англ.)

В развитие предыдущей работы по щел. метанолизу N-арил-4-бромбутанамидов (см. сообщение VII РЖХим, 1956, 68215) изучена кинетика р-ции N-2-бромэтилбензамида и его *п*-нитро- и *п*-хлор-(I)-замещ. с $CH_3O^-$ при 22,9°. Продуктами р-ции во всех случаях являются соответствующие 2-оксазолины. Полученные значения констант скорости, соответственно равные (указаны $10^2$ *k* в *л моль*$^{-1}$ *мин*$^{-1}$) 0,220, 1,71 и 0,453, показывают, что введение электроноакцепторных заместителей в ароматич. ядро в *пара*-положение ускоряет замещение брома. В предлагаемом механизме р-ции первой стадией является обратимый быстрый обмен протона с образованием бензамидоиона (*A*), в котором далее при действии отрицательно заряженного кислорода происходит отщепление брома. Бензамиды синтезированы по описанному методу (Leffler M. T., Adams R., J. Amer. Chem. Soc., 1937, 59, 2252); впервые получен I, выход 85%, т. пл. 117—118° (из бзл.). Из смеси 0,05 *M* $CH_3ONa$ и 0,05 *M* I в р-ре $CH_3OH$ выделен с выходом 94% *п*-хлорфенил-2-оксазолин, т. пл. 85—87° (из 50%-ного сп.). Г. Балуева

**34257. Синтезы производных изохинолина и их аналогов. XXXIII. Механизм циклизации производных 3-фенилизохинолина. Камэтани, Оцуки** (イソヒノリン誘導體及び關連化合物の合成研究・第 33 報・3-Phenylisoguinoline 誘導體の閉環機構・ 龜谷哲治，大規一夫），藥學雜誌， Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1955, 75, № 6, 705—709 (япон.; рез. англ.)

Циклизация N-ацилэтиламинов в производные изохинолина, протекающая с трудом при наличии одинаковых заместителей в α- и β-положениях, значительно облегчается при введении OH- или $CH_3O$-групп в β-положение; поэтому объектами для изучения были выбраны β-окси- и β-метоксипроизводные N-ацетил-α,β-дифенилэтиламина. При этом, в случае применения $POCl_3$, р-ция идет через оксазолины к амидам типа ψ-эфедрина, с одновременным образованием N-ацетил-β-хлор-α,β-дифенилэтиламина. Применение таких активных циклизующих агентов как $POCl_3$ + + $PCl_5$ или $POCl_3$ + полифосфорная к-та приводит к образованию 1-метил-3-фенилизохинолина. Производные изохинолина получены также циклизацией в жестких условиях амидов типа ψ-эфедрина. Сделан вывод, что жесткие условия циклизации, препятствующие образованию хлорпроизводных, способствуют протеканию р-ции через оксазолины. Большая или меньшая легкость образования хлорпроизводных определяет легкость протекания р-ции циклизации. Сообщение XXXII см. РЖХим, 1957, 26849. Резюме авторов

**34258. Реакция дибензоила с аммиаком. Уэнкерт, Меклер** (The benzil-ammonia deaction. Wenkert Ernest, Mekler Arlen B.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 10, 2213—2217 (англ.)

Изучалось действие $NH_3$ на $C_6H_5COCOC_6H_5$ (I) и структура одного из продуктов р-ции — имабензила $C_{35}H_{28}O_3N_2$ (II). Авторы предлагают для II структуру (IIa), подтвержденную следующими данными: а) гидролизом II 30%-ной $H_2SO_4$ с образованием $C_6H_5COCH(C_6H_5)NHCOC_6H_5$ (III) (выход 50%), I (87%) и аммиака; б) образованием III (75%) и I (76%) при обработке II 10%-ным водн. р-ром NaOH; в) разложением II при кипячении в спирте (15 час.) с образованием главным образом III и небольших кол-в I, бензамида (IV), 2,4,5-трифенилимидазола; при пиролизе без р-рителя образуется также 2,4,5-трифенилоксазол; г) восстановлением II $NaBH_4$ или $H_2$ на Pd/C в эпимерные 1,2-дифенил-2-бензамидоэтанолы. Последние идентичны с продуктами каталитич. гидрогенизации III на Pd/C; д) ИК-спектрами, которые указывают на присутствие в II группы $C_6H_5$, двух азотов, группы $NH_2$, бензамидного азота и на отсутствие кетогруппы. Основываясь на структуре II, авторы предлагают две схемы взаимодействия дибензоила с $NH_3$: первая включает образование бензиламмиачного комплекса (из 3 молекул I) с последующим диспропорционированием в II и бензоат аммония (V), этилбензоат (VI) и IV; вторая включает разложение комплекса в III, IV, V и VI с последующим образованием II из III и монобензоиламмиачного комплекса. В. Якерсон

**34259. Окисление циклических 1,3-дикетонов периодатом. Вулфром, Боббит** (Periodate oxidation of cyclic 1,3-diketones. Walfrom M. L., Bobbitt J. M.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 11, 2489—2493 (англ.)

Циклические пяти- и шестичленные 1,3-дикетоны способны избирательно окисляться водн. р-ром периодатиона в отличие от алифатич. дикетонов. Изучено окисление ряда циклич. 1,3-дикетонов водн. р-ром $NaJO_4$ и смесью, состоящей из 1 ч. р-ра $LiJO_4$, 2 ч. $CH_3COOH$ и 1 ч. насыщ. р-ра $CH_3COOLi$. Окислялись 3 типа дикетонов: а) незамещ. при $C_{(2)}$: циклогександион-1,3 (I), 5-метилциклогександион-1,3 (II), 5,5,-диметилциклогександион-1,3 (III), циклопентандион-1,3 (IV) и индандион-1,3 (V); эти кетоны восстанавливают 4 *экв* окислителя и дают 1 *экв* $CO_2$ и 1 *экв* двуосновной к-ты; б) замещ. при $C_{(2)}$ шестичленные дикетоны: 2-метил (VI), 2-этил-(VII) и 2-бензилциклогександиоз-1,3 (VIII); они восстанавливают 3 *экв* окислителя и дают 1 *экв* одноосновной к-ты и 1 *экв* двуосновной к-ты; в) ациклич.— пентандион-2,4, 1-фенилбутандион-1,3 и 1,3-дифенилпропандион-1,3, которые окисляются гораздо медленнее, чем циклич., либо не окисляются вообще. Исследована зависимость скорости р-ции от pH и найдено, что между pH 3 и pH 8 р-ция протекает с заметной скоростью, максимум скорости р-ции лежит между pH 5 и 6. Это доказывает, что одновалентный ион $JO_4^-$ является единственной реакционноспособной формой $HJO_4$ и что недиссоциированная к-та или двувалентный ион должны перед р-цией перейти в одновалентный ион. I—III окисляются быстрее, чем IV. VI—VIII реаги-

руют с почти одинаковыми скоростями и мало отличаются от I—III. Изучена кинетика окисления **VI.** Скорость измерялась по уменьшению оптич. плотности при 222,5 *мμ*. Р-ция реагента имеет общий второй порядок. Окисление I протекает, видимо, по следующей схеме через оксипроизводное (IX) и его таутомерную ендиольную форму (X). Возможные промежуточные в-ва (XI) и (XII) были получены и подвергнуты окислению, они окисляются гораздо быстрее I с образованием тех же продуктов, что и от I. Аналогичное XI промежуточное в-во для V — фталоновая к-та, была выделена из реакционной смеси после 1 дня р-ции с 18,3% выходом. Такая система, как XI не может образоваться при окислении замещ. при $C_{(2)}$ дикетонов I—III, и после гидроксилирования при дальнейшем окислении происходит разрыв C—C-связи. Видимо, и при окислении ациклич. соединений система типа XI не образуется в значительных кол-вах; наличие цикла, вероятно, способствует образованию такой системы. В. Титов

I $\xrightarrow{IO_4^-}$ IX $\rightleftarrows$ X $\xrightarrow{IO_4^-}$ XI $\xrightarrow{IO_4^-}$ XII $\xrightarrow{IO_4^-}$ + $CO_2$

**34260. Механизмы реакций. XIX. Алкилирование по Лейкарту — Валлаху. Францен** (Reaktionsmechanismen XIX. Die Leuckart — Wallach — Alkylierung. Franzen Volker), Chemiker-Ztg, 1956, **80,** № 22, 779—782 (нем.)

Обзор. Библ. 28 назв. Сообщение XVIII см. РЖХим, 1957, 19024.

---

**См. также:** Строение органич. соед. 33511, 33548, 33554, 33620, 33621, 33677, 33679, 33680, 33684, 33685, 33687, 33936. 33938. Реакционная способность 33507, 33517, 34004. Механизмы и кинетика р-ций **см. раздел.** *Кинетика* и рефераты 33936, 34024, 34027, 34028, 34032, 34063, 34069, 35486

## СИНТЕТИЧЕСКАЯ ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Редакторы *М. А. Атабекова, Н. С. Вульфсон, Б. М. Дубинин, В. А. Загоревский, Я. Ф. Комиссаров, Г. Я. Кондратьева, И. Ф. Луценко, Л. А. Хейфиц*

**34261. Использование радиации в синтезе органических соединений. Бурн, Стейси, Вон** (Radiation as a tool in the synthesis of organic compounds. Bourne E. J., Stacey M., Vaughan G.), Chemistry and Industry, 1956, № 46, 1372—1376 (англ.)

Обзор. Библ. 44 назв.

**34262. Органические катализаторы. Сообщение 38. Катализ хелатами. II. Микс** (Organische Katalysatoren. 38, Mitteilung. Chelatkatalysen II. Mix H.), Naturwissenschaften, 1956, **43,** № 20, 469—470 (нем.)

Изучено разложение $H_2O_2$ (0,091 *М* водн. р-р), катализируемое комплексом ($10^{-4}$ моля) $Cu^{+2}$-аргинин (I). О глубине р-ции судили по кол-ву выделяющегося $O_2$; к реакционной смеси непрерывно добавляли разб. NaOH, поддерживая pH 8. Найдено, что р-ция имеет индукционный период (20 мин. при соотношении Cu : I = 1 : 5), уменьшающийся с увеличением кол-ва взятого I; в течение этого периода содержание I в реакционной смеси непрерывно падает и достигает нуля в момент, когда каталитич. разложение становится максим. По-видимому, из I и продуктов его окисления (кетокислот или соответствующих альдегидных производных) образуется соединение (типа Шиффова основания), которое дает комплекс с Cu; образовавшийся комплекс катализирует разложение $H_2O_2$. Это предположение подтверждается тем, что при добавлении к I-Cu (1 : 1) 1 моля пировиноградной к-ты (II) разложение $H_2O_2$ увеличивается вдвое, а при добавлении α-кетоглутаровой к-ты (III) — вчетверо (II и III в отсутствие I почти не влияют на разложение $H_2O_2$). Каталитич. активность I повышается также при добавлении аланина (IV) и глутаминовой к-ты, которые сами по себе почти не катализируют разложение $H_2O_2$. Глицин и серин по активирующему действию на I подобны IV, аспарагиновая к-та несколько превосходит, а гистидин и лизин значительно уступают IV. А. Файнзильберг

**34263. Синтез 2-циклопентилоктана и 5,5-диметилундекана. Тарасова Г. А., Тайц Г. Т., Платэ А. Ф.,** Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1956, № 10, 1267—1269

Синтезированы 2-циклопентилоктан (I) и 5,5-диметилундекан (II). При 10—14° к $C_2H_5ONa$ (из 1,43 моля Na и 465 *мл* абс. сп.) прибавляют смесь 1,39 моля $CH_3COC_6H_{13}$-*н* и 1,51 моля циклопентадиена. Через 1 час выделяют метил-*н*-гексилфульвен (III), выход 44,3%, т. кип. 94—96°/3 *мм*. Свежеприготовленный III гидрируют над скелетным Ni в спирте при ~20° и начальном давлении $H_2$ 110 *ат* ($H_2$ подкачивают при 50—60 *ат*). После очистки конц. $H_2SO_4$, $NaHSO_3$, хроматографирования на силикагеле и перегонке на колонке в 40 ТТ выделяют I, выход ~70%, т. кип. 236—236,5°/760 *мм*, 120,5°/19 *мм*, $n^{20}D$ 1,4475, $d_4^{20}$ 0,8118. Из $CH_3COCH_3$ и *н*-$C_6H_{13}MgBr$ синтезируют *н*-$C_6H_{13}$-$C(CH_3)_2OH$ (IV), выход 87,5%, т. кип. 91,0—91,5°/24 *мм*, $n^{20}D$ 1,4281, $d_4^{20}$ 0,8239. IV насыщают на холоду HCl (газом), выход *н*-$C_6H_{13}C(CH_3)_2Cl$ (V) 88,8%, т. кип. 66,4—67,1°/14 *мм*, $n^{20}D$ 1,4295, $d_4^{20}$ 0,8566. К *н*-$C_4H_9MgBr$ в эфире прибавляют 10 *г* $HgCl_2$, а затем при 20—22° 0,97 моля V. После обычной обработки эфир упаривают, остаток обрабатывают Na при нагревании, хроматографированием на силикагеле и разгонкой на колонке в 30 ТТ выделен II, выход ~20%, т. кип. 101,0°/16 *мм*, $n^{20}D$ 1,4272, $d_4^{20}$ 0,7601. Е. Караулова

**34264. Низкотемпературное окисление метановых углеводородов. Гаврилов Б. Г., Зиновьева Г. В.,** Ж. общ. химии, 1956, **26,** № 11, 2989—2991

Изучалось окисление $O_2$ *н*-гексана, 2,3-диметилбутана, *н*-гептана, 2-метилгексана, *н*-октана, 2,5-диметилгексана, 2,2,4-триметилпентана (I) и *н*-нонана в жидкой фазе при 50° и УФ-освещении, в течение 100 час. при загрузке 35 *мл* и скорости подачи $O_2$ 10 *мл/мин*. В продукте окисления определяли содержание гидроперекисей, к-т, карбонильных соединений и активного Н. Показано, что окислительная способность *н*-парафинов с увеличением мол. веса уменьшается; у изопарафинов, за исключением I, она выше, чем у *н*-изомеров с тем же мол. весом. К. Пузицкий

**34265. Исследование гумбрина и асканита как дегидратирующих, изомеризующих и алкилирующих контактов. VII. Изомеризация в присутствии активированного гумбрина. Арешидзе Х. И., Хечинашвили Е. П.** (გუმბრინისა და ასკანიტის, როგორც მადეჰიდრატირებელი, მაიზომერირებელი და მაალკილირებელი კონტაქტების გამოკვლევა. VII. ნ-ოქტანის იზომერირება გააქტივებული გუმბრინის მონაწილეობით. არეშიძე ქრ. და ხეჩინაშვილი ელ.), საქ. სსრ მეცნ. აკად. ქიმიის ინტ-ის შრომები, Тр. ин-та химии АН ГрузССР, 1956, **12,** 93—100 (груз.; рез. русс.)

При обработке *н*-октана (I) активированным гумбрином (II) при кипении происходит его изомеризация. II можно применить для изомеризации парафинов нормального строения, входящих в состав бензина, с целью повышения октанового числа. 100 *г* размельченного II активировали кипячением при перемешивании с 300 *мл* 30%-ной HCl (6 ч.), жидкость выпаривали, II просушивали при 110—120°. 43 *мл* I

и 15 *г* II кипятили (24 часа), получено 38 *мл* изомеризата с т-рой кипения более низкой, а анилиновой точкой более высокой, чем у I. Изомеризат, согласно спектру комб. расс. света, содержит ~20% изопарафинов: 3-метилгептан, 3-этилгексан, 2,3-диметилгексан, 2,5-диметилгексан и следы непредельных углеводородов, октаны с четвертичным атомом C отсутствуют. Сообщение VI см. РЖХим, 1955, 45791.

Л. Нахапетян

**34266. Синтез α,ω-дигалоидопроизводных с ацетиленовой связью в цепи и получение из них некоторых кислот. Маршак, Гермон** (Sur la synthèse de composés linéaires acétyléniques α ω dihalogénés et de quelques acides en dérivant. Marszak Israël, Guermont Jean-Pierre), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 1, 141—143 (франц.)

Получены α,ω-дигалоидопроизводные ацетиленового ряда $Cl(CH_2)_nC\equiv C(CH_2)_mCl$ (**I**) и $Cl(CH_2)_nC\equiv C(CH_2)_mC\equiv C(CH_2)_nCl$ (**II**) соответственно по схеме: $Cl(CH_2)_nC\equiv CNa$ (**III**) + $Br(CH_2)_mCl \rightarrow$ **I** и 2 **III** + $Br(CH_2)_mBr \rightarrow$ **II** (ср. Ahmad, Strong, J. Amer. Chem. Soc., 1948, **70**, 1699; Newman, Wotiz, там же, 1949, **71**, 1292). Взаимодействием $CH_2(OCH_3)_2$ с $Cl(CH_2)_nC\equiv CMgX$ получены спирты $Cl(CH_2)_nC\equiv CCH_2OH$ (**IV**), из которых заменой OH-группы на галоид (X) были выделены $Cl(CH_2)_nC\equiv CCH_2X$ (**V**); при действии Mg на 2 молекулы **V** получены **II** ($m = 2$). Приведены значения *n* и *m* в **I**, т. кип. в °C/*мм* и *nD* (т-ра в °C): 3,4 (**Ia**), 83/0,1, 1,4835 (24); 3, 5 (**Iб**), 103/0,3, 1,4820 (23); 9, 1, 112/0,2, 1,4832 (21); 9,4 (**Iв**), 120 (глубокий вакуум), 1,4799 (17); получены также **V** ($n = 4$, X = Br), т. кип. 62—63°/0,1 *мм*, $n^{22}D$ 1,5200, и **V** ($n = 9$, X = Br), т. кип. 120°/0,07 *мм*, $n^{20}D$ 1,5010. Приведены значения *n* и *m* в **II**, т. кип. в °C/*мм* и *nD* (т-ра в °C): 4, 4 (**IIa**), 124—125 (глубокий вакуум), 1,4982 (17); 9, 2, т. пл. 30—30,5°. Получены **IV** ($n = 4$), т. кип. 93°/0,3 *мм*, $n^{19}D$ 1,4870, и **IV** ($n = 9$) (**IVa**), т. кип. 123°/0,2 *мм*, $n^{16}D$ 1,4830. Из **Ia — в**, через промежуточные CN-производные (ср. РЖХим, 1955, 37193), получены соответствующие дикислоты $HOOC(CH_2)_nC\equiv C(CH_2)_mCOOH$; приведены значения *n* и *m*, т. пл. в °C: 3, 4, 77—78; 3, 5, 89; 9, 4, 92. Аналогично из **IIa** получена к-та $HOOC(CH_2)_4C\equiv C(CH_2)_4C\equiv C(CH_2)_4COOH$, т. пл. 107—107,5°, а из **IVa** получена оксикислота $HOCH_2C\equiv C(CH_2)_9COOH$, т. пл. 68°. Почти все эти соединения восстановлены над Ni или Pt в соответствующие насыщ. соединения.

Г. Крюкова

**34267. Ацилирование и подобные реакции, катализируемые сильными кислотами. Часть XV. Некоторые реакции простых алкилперхлоратов. Бертон, Манди, Прейлл** (Acylation and allied reactions catalysed by strong acids. Part XV. Some reactions of simple alkyl perchlorates. Burton H., Munday D. A., Praill P. F. G.), J. Chem. Soc., 1956, Oct., 3933—3939 (англ.)

Алкилирование анизола (I) метил,- этил- *н*-пропил- и четырьмя бутилперхлоратами приводит к соответствующим алкиланизолам. С бензолом реагируют лишь *изо*-$C_4H_9$-(**II**) и *трет*-бутилперхлораты (**III**). **II** в обоих случаях частично или полностью изомеризуется с образованием производных **III**. AgJ, по-видимому, играет каталитич. роль. Р-ция в нитрометане приводит к неидентифицируемым продуктам. 0,05 моля галоидалкила прибавляют при <10° к смеси 0,05 моля $AgClO_4$ в 0,25 моля **I**, выдерживают при 20—22°, фильтрат промывают водой и обрабатывают спирт. KOH, разбавляют водой и в-во извлекают эфиром. Так, из $CH_3J$ за 4 часа получают 0,01 моля *п*-$CH_3C_6H_4OCH_3$, из $C_2H_5J$ за 21 час. 0,006 моля *п*-$C_2H_5C_6H_4OCH_3$ (после деметилирования 3,5-динитробензоат *п*-этилфенола, т. пл. 131—132°, из $CH_3OH$), из *н*-$C_3H_7J$ за 18 час. 0,008 моля *п*-*н*-пропиланизола (**IV**), т. пл. 206—214°, после деметилирования HBr в $CH_3COOH$ дает 3,5-динитробензоат 4-*н*-пропилфенола, т. пл. 115—116°. **IV** получен восстановлением анетола Na в спирте. Из *н*-$C_4H_9J$ за 4 часа получено 0,013 моля 4-*н*-бутиланизола, т. кип. 226—234°, 116-118/28 *мм*, $n^{21}D$ 1,5014 (4-*н*-бутилфеноксиуксусная к-та, т. пл. 80—81° из петр. эф.), из *изо*-$C_4H_9J$ за 3 часа 0,038 моля 4-*трет*-бутиланизола (**V**), т. кип. 102—104°/25 *мм*, 215—220° $n^{19,5}D$ 1,5040, при диметилировании HJ (к-той) образует 4-*трет*-бутилфенол, т. пл. 98—98,5° (из петр. эф.). Из *втор*-$C_4H_9J$ за 18,5 часа получено 0,03 моля 4-*втор*-бутиланизола, т. кип. 216—218°, $n^{19}D$ 1,5044, и получены следы 2-*втор*-бутиланизола, который дал 2-*втор*-бутилфеноксиуксусную к-ту, т. пл. 110—111°; из *трет*-$C_4H_9Cl$ за 16 час. — 0,42 моля **V**. Из предварительно приготовленных в нитрометане с **I** реагирует лишь *втор*-$C_4H_9ClO_4$. При работе по такой же методике с $C_6H_6$ вместо **I** с *изо*-$C_4H_9J$ получают 3,5 *г* *трет*-бутилбензола (**VI**), т. кип. 167°, 2,4-динитро-*трет*-бутилбензол, т. пл. 58—60°. При р-ции 0,05 моля $AgClO_4$ и 0,05 моля *трет*-$C_4H_9Cl$ в 230 *г* $C_6H_6$ (20°, 30 мин.) получают 3,1 *г* **VI** и 1,2—1,3 *г* *п*-ди-*трет*-бутилбензола, т. пл. 76° (из эф.). Часть XIV см. РЖХим, 1956, 32425.

И. Котляревский

**34268. Ацетилирование диацетонового спирта. Го, Лумброзо** (Recherches sur l'acétylation du diacétone-alcool. Gault Henry, Lumbroso Claudine), C. r. Acad. sci., 1956, **243**, № 18, 1330—1332 (франц.)

Ацетилирование 4-метил-4-оксипентанона-2 (**I**) $(CH_3CO)_2O$ в пиридине приводит к смеси $(CH_3)_2C(OCOCH_3)CH_2COCH_3$ (**II**) и $(CH_3)_2C(OCOCH_3)$-$CH(COCH_3)COCH_3$ (**III**). (Ср. Ralph C. Huston и др., J. Amer. Chem. Soc., 1940, 62, 2285). **II** легко восстанавливается $H_2$ под давлением в присутствии скелетного Ni в соответствующий спиртоэфир $(CH_3)_2C(OCOCH_3)CH_2CHOHCH_3$ (**IV**), выход 70%, т. кип. 92°/18 *мм*, $n^{20,3}D$ 1,42535. Дегидратацией **IV** (кипячением с $C_5H_5NH_2 \cdot HBr$) получен $(CH_3)_2C(OCOCH_3)$-$CH{=}CHCH_3$ (**V**), выход 80%, т. кип. 138°/760 *мм*, $n^{20}D$ 1,4218. Омылением **V** может быть получен соответствующий третичный спирт (Kyriakides, J. Amer. Chem. Soc., 1914, **36**, 661). К 0,86 моля **I** и 3,1 моля пиридина добавляют по каплям (6—8 час., —10°) р-р 2,1 моля $CH_3COCl$ в 300 *мл* $CHCl_3$; оставляют смесь до установления ~20°, нагревают 10 мин. при 60° и выливают на лед + $H_2SO_4$; перегонкой выделяют **II**, выход 31%, т. кип. 78°/18 *мм*, $n^{20}D$ 1,4228: 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 125°, и **III**, выход не выше 10%, т. кип. 115°/0,1 *мм*, $n^{18}$ 1,463; ДНФГ, т. пл. 175°; семикарбазон, т. пл. 197°.

Г. Крюкова

**34269. Реакция между ненасыщенными высшими спиртами и озоном в ледяной уксусной кислоте. Идзуми** (高級不飽和アルコールとオゾンとの反應について. 和泉學), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1955, **58**, № 10, 803—804 (япон.)

Через р-р 5 *г* олеилового спирта в 50 *мл* лед. $CH_3COOH$ проводят ток O (4% $O_3$) при 22° или т-ре кипения (118°) 10—90 мин. со скоростью 450 *мл/мин*, смесь кипятят 1 час. до разложения озонированного продукта. Р-р, полученный при 22° длительным озонированием, содержит больше к-т, чем карбонильных соединений, при короткой обработке озоном был получен р-р, богатый карбонильными соединениями. Хроматографией на бумаге установлено отсутствие азелаиновой к-ты. Обработка озоном при т-ре кипения дает р-р с высоким содержанием эфиров. Обсуждается механизм окислительного распада.

Chem. Abstrs, 1956, 50, № 17, 11936. Katsuya Inouye

**34270. Гидроперекиси алкилов из галоидных алкилов. Хюттель, Росс** (Alklhydroperoxyde aus Alkylhalogeniden. Hüttel Rudolf, Ross Heinz), Chem. Ber., 1956, **89**, № 11 2644—2647 (нем.)

При действии 80—90%-ной $H_2O_2$ (I) получены соответствующие гидроперекиси из трифенилхлорметана (выход перекиси 81%) т. пл. 81—83°, 2-хлор-2-фенилпропана (93%), *трет*-бутилхлорида (65% + 18% перекиси ди-*трет*-бутила), *трет*-бутилбромида (48%), дифенилхлорметана (82%), т. пл. 46—49° (из петр. эф.), *втор*-бутилхлорида (37%) и бензилхлорида (3,7%). К 2—8-кратному избытку I прибавляли 1—3 капли конц. $H_2SO_4$, охлаждали до 0—5° и прибавляли галоидный алкил (иногда растворенный в $C_6H_5$ или эф.) за 5—20 мин. при 0—24°. Иногда прибавляли рассчитанное кол-во буфера, напр. $NaHCO_3$. Смесь перемешивали 45—120 мин. при повышении т-ры до 20—40°.

К. Пузицкий

**34271. Новые методы препаративной органической химии. II. Восстановление карбонильных соединений комплексными гидридами. Херман** (Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie II. Reduction von Carbonyl-Verbindungen durch komplexe Hydride. Hörmann Helmut), Angew. Chem., 1956, **68**, № 19, 601—604 (нем.; рез. англ., франц.)

Обзор. Приведены сравнительные данные по восстанавливающей способности (ВС) различных комплексных гидридов (КГ). Установлено, что ВС падает с усилением солеобразного характера КГ. Библ. 44 назв. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 26893.

И. Котляревский

**34272. Перегруппировка кетонов, содержащих третичные алкильные группы. Бартон, Портер** (The rearrangement of ketones containing tertiary alkyl groups. Barton S., Porter C. R.), J. Chem. Soc., 1956, July, 2483—2485 (англ.)

Исследован механизм перегруппировки дитретичных кетонов под действием $H_2SO_4$. Показано, что дитрет-бутилкетон, меченный $C^{14}$ в карбонильной группе, под действием $H_2SO_4$ образует 3,3,4,4-тетраметилпентанон-2, содержащий весь $C^{14}$ в CO-группе. Таким образом имеет место только миграция алкильных групп и не имеет места миграция кислорода. Миграция алкильных групп происходит внутримолекулярно, так как при проведении опытов в бензоле не образуются ни толуол, ни бутилбензол. Эти данные подтверждают следующий механизм перегруппировки $(CH_3)_3CCOR \rightleftarrows (CH_3)_3C\overset{+}{C}(R)OH...A^- \rightleftarrows (CH_3)_2\overset{+}{C}C(R)(CH_3)$-$OH...A^- \rightleftarrows (CH_3)_2C(R)COCH_3$, предложенный Залесской (Ж. общ. химии, 1948, 18, 1168).

Э. Паренс

**43273. Изучение диазометана. Сообщение VI. Взаимодействие диазоэтана с метиллитием. Мюллер, Рундель** (Untersuchungen an Diazomethanen, VI. Mitteilung: Umsetzung von Diazoäthan mit Methyllithium. Müller Eugen, Rundel Wolfgang), Chem. Ber., 1956, 89, № 4, 1065—1071 (нем.)

Взаимодействие $CH_3Li$ (I) и $CH_3CHN_2$ не приводит к образованию диазоэтиллития, а гидролиз получающихся продуктов дает, вместо ожидаемого изодиазоэтана, смесь примерно равных кол-в 4,5-диметилтриазола-1,2,3 (II) (выход 48%, тригидрат, т. пл. 92—94°, после высушивания в вакууме, т. пл. II 72—73°; пикрат, т. пл. 177—178°) и метилгидразона ацетальдегида (III). Предполагается следующий механизм р-ции: $I + 2CH_3CHN_2 \rightarrow (CH_3C^- {=} N^+ {=} N^-)Li^+ + CH_3C^+HN{=}N^- \rightarrow [N(NHLi)C(CH_3){=}C(CH_3)N{=}N] \rightarrow II$; $I + CH_3CHN_2 \rightarrow CH_3CH{=}NN(Li)CH_3 \xrightarrow{H_2O} III$. Обе р-ции протекают, очевидно, одновременно и с равной скоростью. Приведена кривая ИК-спектра II. Сообщение V см. РЖХим, 1956, 22489.

О. Нефедов

**34274. Образование гидразина при взаимодействии аммиака с N-хлорсукцинимидом в щелочных растворах. Аудрит, Шейблер, Циммер** (The formation of hydrazine by interaction of ammonia and N-chlorosuccinimide in alkaline solutions. Audrieth L. F., Cheibler Ulrich, Zimmer Hans), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 9, 1852—1854 (англ.)

Реакцией N-хлорсукцинимида (I) с $NH_3$ в водн. р-ре NaOH (pH 13,2—13,4) при $\sim$20° получают гидразин, выход которого возрастает с увеличением отношения $NH_3$ I, достигая максимума при молярном отношении NaOH/I = 2,5 и $NH_3$/I = 100. Присутствие следов желатины улучшает выход продукта. Р-ция протекает через промежуточную стадию образования хлорамина, который реагирует с избытком $NH_3$, образуя гидразин. Описан аналитич. метод йодометрич. определения гидразина в присутствии в-в, содержащих активный хлор.

Л. Обухова

**34275. Жирные кислоты с разветвленной углеродной цепью. Шорленд** (Branched-chain fatty acids. Shorland F. B.), Austral. J. Sci. 1956, **19**, № **1**, 1—6 (англ.)

Обзор. Библ. 55 назв.

**34276. Синтез сорбиновой кислоты, нового антисептика, с использованием кетена. Хамамото, Исосима, Йосика** (ケテンを利用する新抗カビ剤ソビルン酸の合成. 浜元要, 磯島敏三, 吉岡美鶴), 薬学雑誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1956, 76, № 8, 956—958 (япон.; рез. англ.)

Обработка продукта взаимодействия 0,2 моля кротонового альдегида с 0,3 моля кетена в присутствии 1 *г* $BF_3 \cdot (C_2H_5)_2O$ (0,5 *г* вводится во время р-ции) в 30 *мл* эфира при т-ре —62°—(—55°) посредством 35%-ной $H_2SO_4$ при 80° в течение 3—5 час. (Boese A. B., пат. США 2484067) приводит к сорбиновой к-те (I) с максим. выходом 61%. Обработка этого же продукта 30%-ным KOH в тех же условиях дает I с максим. выходом 58%. При дальнейшем действии KOH I разлагается с образованием неизвестных продуктов (даны кривые зависимости выхода I от конц-ии щелочи, т-ры и времени обработки). Антисептич. действие I и ее Na-соли исследовано на *Trichophyton interdigitale*.

Л. Яновская

**34277. Исследование в области винилмагниевых соединений. X. Синтез α-этиленовых кислот. Норман, Метт** (Recherches sur les magnésiens vinyliques. X. Synthèse d'acids α-étyléniques. Normant H., Maitte P.), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 10, 1439—1441 (франц.)

Винилбромиды с Mg в тетрагидрофуране образуют винилмагнийбромиды, которые при взаимодействии с сухим льдом в эфире (24 часа) образуют α-этиленовые к-ты, сохраняющие стерич. конфигурацию исходных бромидов. Так получены акриловая к-та, выход 47%, т. кип. 41°/12 *мм*, $n^{22}D$ 1,4198, $d_4^{22}$ 1,0346; метакриловая к-та, выход 53%, т. кип. 61°/12 *мм*, $d_4^{21,5}$ 1,0082, $n^{21,5}D$ 1,4311; α-амилакриловая, 50%, т. кип. 129—131°/16 *мм*; атроповая, 66%, т. пл. 106°; α бензилакриловая, 40%, т. пл. 70—71°. Кротоновая (I) и изокротоновая (II) к-ты получены с общим выходом 63%, разделены разгонкой и кристаллизацией, I, т. кип. 76—76,5°/13 *мм*, II, 72—73°/13 *мм*. Ангеликовая (III) и тиглиновая к-ты (т. кип. 96°/13 *мм*), выход 80%. **III**, т. кип. 85,7°/13 *мм*, т. пл. 45°, получена также из *транс*-2-бромбутена-2, который с $C_6H_5NCO$ дает сразу анилид III. Получены к-ты: β.β-диметилакриловая, выход 50%, т. пл. 69° (из водн. сп.); β-метилкоричная, 55%, т. пл. 97—98° (из $CS_2$ + петр. эф.); камфенкарбоновая, 66%, т. пл. 125—125,5° и 85°; триметилакриловая к-та 29%, т. кип. 104°/13 *мм*, т. пл. 70°. Из ацетальдегида и магнийбромбутена-2 получены *цис*- и

*транс*-3-метилпентен-3-ол-2 (IV), выход 80%, *цис*, т. кип. 137—137,2°/758 *мм*, $n^{19}D$ 1,4428, $d_4^{19}$ 0,861; фенилуретан, т. пл. 65°; даны ИК-спектры для *цис*- и *транс*-IV. Сообщение IX см. РЖХим, 1956, 57951. И. К.

**34278. Синтезы эфиров α-кетоглутаровой и β-формилпропионовой кислот из пирослезевой кислоты.** **Хатихама, Сёно** (α-ケトーグルタール酸エステルおよびコハク酸セミアルテヒドプソイドエステルの新合成法. 八浜義和, 庄野利之), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1955, 58, № 10, 806 (япон.)

11 *г* метилового эфира 2,5-диметокси-2,5-дигидропирослизевой к-ты (I), т. кип. 92—93°/4 *мм*, нагревают 1 час при 90° в 40 *г* 35%-ной HCl, удаляют воду в вакууме, остаток растворяют в 150 *г* $CH_3OH$, содержащего 5% HCl, р-р кипятят 8 час., упаривают, обрабатывают эфиром, эфирный р-р промывают водой, получают 5,9 *г* метилового эфира α-кетоглутаровой к-ты, т. кип. 90—95°/0,4 *мм*. 11 *г* I нагревают с 150 *г* 5%-ной HCl (3 часа, 95°), аналогичной обработкой выделяют 2,7 *г* псевдометилового эфира β-формилпропионовой к-ты (2-кето-5-метокситетрагидрофуран), т. кип. 77—80°/12 *мм*.

Chem. Abstrs, 1956, 50, № 17, 12015. Katsuya Inouye

**34279. О некоторых С-алкилированных ε-капролактамах. Сообщение II. Цигенбейн, Шефлер, Кауфхольд** (Über einige am Kohlenstoff alkylierte ε-Caprolactame (II. Mitteilung). Ziegenbein Willi, Schäffler Alfred, Kaufhold Robert), Chem. Ber., 1955, 88, № 12, 1906—1914 (нем.)

Из фенолов путем гидрирования с последующим окислением, оксимированием и бекмановской перегруппировкой синтезирован ряд α-, β-, γ-, или δ-алкил-ε-капролактомов (АКЛ). Исследовано влияние положения алкильного радикала на способность АКЛ к полимеризации. Последняя р-ция проводилась в запаянной трубке в атмосфере $N_2$ при 240—250°. В качестве инициаторов применялись добавки 10% воды и 0,1% $H_3PO_4$, $BCl_3$, капролактамнатрий, $SbCl_5$, ω-аминокапроновая к-та, адипат гексаметилендиамина; т-ра до 360°, продолжительность р-ции — до 70 час. Найдено, что АКЛ полимеризуется труднее, чем незамещ. ε-капролактам. Заместители в β-, γ- или δ-положении сильнее затрудняют полимеризацию, чем в α- или ε-положении. Введение двух алкильных групп делает АКЛ не способным к образованию полимера. В качестве исходных в-в взяты: *n*-этилфенол (I), 1,3,5-ксиленол (II), смесь (III) *о*- и *n*-изопропилфенолов, *n*-*трет*-бутилфенол (IV) и *n*-бензилфенол (V). Превращения I и II были исследованы более подробно. γ-Этил-ε-капролактам (VI), полученный из I, и β,δ-диметил-ε-капролактом (VII) гидролизом превращены соответственно в γ-этил-ω-аминокапроновую к-ту (VIII) и βδ-диметил-ω-аминокапроновую к-ту (IX). Окисление VI азотной к-той приводит к янтарной к-те, при действии $KMnO_4$ в щел. среде из VI получена β-этиладипиновая к-та, а из VII в тех же условиях α,β′-диметиладипиновая к-та. При гидрировании 5,5 *кг* I над $Ni/Al_2O_3$ (130—140°, 330 *л* $H_2$/час) получен 1-этилциклогексанол-4, выход 80%, т. кип. 193—196°, $n^{20}D$ 1,4604, $d_4^{20}$ 0,9052. Последний окислен $K_2Cr_2O_7$ с $H_2SO_4$ до 1-этилциклогексанона-4 (X), выход 70—75%, т. кип. 80—85°/18 *мм*, 192—194°/760 *мм*, $n^{20}D$ 1,4531, $d_4^{20}$ 0,913. К 30 *г* конц. $H_2SO_4$ по каплям добавляли 19 *г* оксима X (получен из X, выход 92% т. кип. 120—124°/10 *мм*, т. пл. — 25°, $n^{20}D$ 1,4889, $d_4^{20}$ 0,982 (не выше 125°). По охлаждении до 90° одновременно медленно добавляли еще 150 *г* оксима и 195 *г* 25%-ного олеума. Через 45—60 мин. нагревали до 130°, охлаждали, при 20—20° нейтрализовали 15%-ным водн. $NH_3$, экстрагировали $CH_2Cl_2$, разгоняли в вакууме. Выход VI 90%, т. кип. 160—165°/15 *мм*, т. пл. 56—57° (из эф., лигр. или циклогексана). Из II гидрированием получен 1,3-диметилциклогексанол-5, т. кип. 185—188°, $n^{20}D$ 1,4541, $d_4^{20}$ 0,896, смесь *цис*- и *транс*-изомеров (один жидкий, т-ра плавления другого 36—38°). Полученная смесь окислена до 1,3-диметилциклогексанона-5 (XI), выход 83—85%, т. кип. 181—183°, $n^{20}D$ 1,4446, $d_4^{20}$ 0,8930. Выход оксима XI 95%, т. кип. 118—120°/13 *мм*, т. пл. 72—73° (из сп.). При бекмановской перегруппировке оксима XI (под действием 25%-ного олеума) с выходом 60% образуется VII, т. пл. 129° (из воды, затем из толуола). 30 *г* VI кипятили 1—2 часа с 24 *мл* конц. $H_2SO_4$ и 60 *мл* воды. После нейтр-ции $NH_4OH$, осаждения $(NH_4)_2SO_4$ метанолом (700—800 *мл*) и очистки через Ва-соль выделена VIII, выход 50%, т пл. 161—162°. Аналогично из VII получена IX, выход 53%, т. пл. 162—163° (моногидрат; из воды). Нагреванием 900 *г* фенола, 550 *г* $(CH_3)_2CHOH$ и 2 *кг* $ZnCl_2$ до 155—170° получена III, которую гидрировали над Ni (6 час., 180°, ∼130 *ат*). Фракция с т. кип. 75—88°/6 *мм*, содержащая смесь изопропилциклогексанолов, окислена и после фракционирования выделены: 1-изопропилциклогексанон-2 (XII), т. кип. 78—82°/10 *мм*, и 1-изопропилциклогексанон-4 (XIII), т. кип. 82—100°/10 *мм*, 215—220°/760 *мм*. Из 123 *г* XIII, 90 *г* $NH_2OH \cdot HCl$ и 110 *г* $NaHCO_3$ в 30 *г* воды получен оксим XIII, выход 61%, т. кип. 124°/7 *мм*. Так же из XII получен оксим XII, выход 59%, т. кип. 129°/14 *мм*. При перегруппировке 85 *г* оксима XIII действием 425 *г* конц. $H_2SO_4$ получается γ-изопропил-ε-капролактам, выход 72%, т. кип. 120—124°/2,5 *мм*, т. пл. 84° (кристаллизуется через 3 недели). Аналогично из оксима XII образуется ε-изопропил-ε-капролактам, т. кип. 143°/7 *мм*, т. пл. 91° (из циклогексана). Из 940 *г* фенола, 740 *г* изобутанола и 2450 *г* $ZnCl_2$ при 175° (45—50 мин). после разгонки в вакууме получен IV, выход 42%. Гидрирование IV над Ni дает 1-*трет*-бутилциклогексанол-4, выход 15%, т. пл. 76—77°. Последний окислен до 1-*трет*-бутилциклогексанона-4 (XIV), выход 72%, т. кип. 84—85°/7 *мм*, т. пл. 49—50°. Из 65 *г* XIV, 44 *г* $NH_2OH \cdot HCl$ и 150 *мл* 15%-ного р-ра $NH_3$ получен оксим XIV, выход 98%, т. пл. 133° (из водн. $CH_3OH$). Из оксима XIV получен γ-*трет*-бутил-ε-капролактам, выход 82%, т. кип. 140—141°/1 *мм*, т. пл. 156—157° (из $CH_3OH$ и воды). Из фенола и $C_6H_5CH_2Cl$ в присутствии следов $ZnCl_2$ получен V, выход 41%, т. кип. 154—157°/4 *мм*. Гидрированием при 175° (4 часа, 115 *ат*) V превращен в 1-гексагидробензилциклогексанол-4 (XV), выход 78%, т. кип. 136—137°/5 *мм*, $n^{20}D$ 1,5178, $d_4^{20}$ 0, 992. Окислением XV получен 1-гексагидробензилциклогексанон-4 (выход 64%, т. кип. 128—129°/5 *мм*, $n^{20}D$ 1,5020, $d_4^{20}$ 0,974), который переведен в оксим [выход 68%, т. кип. 133°/2 *мм*, т. пл. 127° (из бзн.)] и далее в γ-гексагидробензил-ε-капролактам, т. кип. 196°/7 *мм* (разл.), т. пл. 115—115,5° (из водн. $CH_3OH$). Сообщение I см. РЖХим, 1957, 8344. А. Кост

**34280. К синтезу алкилцианидов. Брендстрём** (On the preparation of alkyl cyanides. Brändström Arne), Acta Chem. scand., 1956, 10, № 7, 1197—1198 (англ.)

Улучшен метод синтеза алкилцианидов путем замены алкилбромидов алкилхлоридами и применением в качестве р-рителя полиэтиленгликоля. Смесь 1,5 *л* полиэтиленгликоля-300, 300 *г* NaCN и 5 молей RCl постепенно нагревают, пока т-ра кипения смеси не перестанет повышаться (кипятят 15 мин., если R = *н*-$C_8H_{17}$, 4 часа, если R = *н*-$C_4H_9$), отгоняют RCN при 200°/10 *мм*, выход (R от *н*-$C_4H_9$ до *н*-$C_8H_{17}$) 85—95%. Е. Караулова

**34281. К исследованию бутенолида. Сообщение 3. Рамбо, Дюше, Буде** (Contribution à l'étude du buténolide (3 mémoire). Rambaud René, Du-

cher Suzanne, Boudet Roger), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 10, 1419—1424 (франц.)

Приведены детали синтеза бутенолида (I) конденсацией монохлоргидрина глицерина (II) с KCN и последующим омылением получающегося 3,4-диоксибутиронитрила (III). Взаимодействие 4-хлор-3-оксибутиронитрила (IV) с NaOH приводит к динитрилу 2,5-ди-(карбоксиметил)-диоксана (V — к-та). Пиролиз 3,4-диацетоксибутиронитрила (VI) дает 4-ацетоксикротононитрил (VII). Смесь 55 *г* **II**, 200 *мл* спирта, 35 *г* KCN и 50 *мл* воды кипятят 45 мин., фильтрат подкисляют HCl (к-той), упаривают в вакууме, разбавляют спиртом, фильтруют и вновь упаривают, при перегонке получают **I**, выход 23% и оксибутанолид $CH_2CHONHCH_2COO$ (**VIII**), выход 42%. При действии $P_2O_5$ в диоксане на **VIII** он переходит в **I** с выходом 40%. Из продукта взаимодействия **II** и KCN эфиром извлекают (18 час.) 17 *г* **III**, т. кип. 161—163°/4 *мм*, $n^{18}D$ 1,468, $d^{18}$ 1,216. Насыщ. р-р $NH_3$ в смеси 4 *г* **VIII** и 80 *г* $CH_3OH$ оставляют на 48 час, отгоняют $CH_3OH$ в вакууме, получают амид 3,4-диоксимасляной к-ты, т. пл. 89,5—90° (из диоксана). Из 1 *г* **III**, 2 *г* пиридина и 3 *г* $C_6H_5COCl$ получают 3,4-дибензоилоксибутиронитрил, т. пл. 76,5° (из водн. сп.). При кипячении с $(CH_3CO)_2O$ (180 *г*) и 5 каплями $H_2SO_4$ 82 *г* **III** за 1,5 часа образуют 27 *г* **VI**, т. кип. 132—133°/4 *мм*, $n^{19,5}D$ 1,438, $d_{19,5}$ 1,151 и 26 *г* 4-ацетокси-3-оксибутиронитрила, т. кип. 144—146°/4 *мм*, $n^{15,5}D$ 1,450, $d_{15,5}$ 1,167; более продолжительное кипячение дает **VI** с выходом 75%. 10 *г* **IV**, измельченный лед и р-р 30 *г* NaOH смешивают и оставляют на несколько часов при 5°, получают динитрил **V**, выход 32%, т. кип. 215—216°/15 *мм*, т. пл. 167,5—168° (из воды). Смесь 2 *г* динитрила **V** и 10 *г* $H_2SO_4$ выливают на лед, получают диамид **V**, т. пл. 288°. При кипячении динитрила **V** с конц HCl получают **V**, т. пл. 235°. При взаимодействии Ag-соли **V** с $CH_3J$ или $C_2H_5J$ получают метиловый эфир (т. пл. 123°, выход 40%) или этиловый эфир **V** (т. пл. 109,5°, выход 43%). Смесь 0,5 моля $SOCl_2$, 0,5 моля 4-оксикротононитрила (**IX**) и 0,25 моля пиридина нагревают 1 час при 100—110°, получают *транс*-4-хлоркротононитрил, выход 67%, т. кип. 73°/11 *мм*; он гидролизуется в к-ту, т. пл. 81,5°. 98 *г* **VI** пиролизуют при 550—600° на кварце, получают 20 *г* **VII**, т. кип. 97—98,5°/11 *мм*, $n^{19,5}D$ 1,451, $d_{19,5}$ 1,073. С 73%-ным выходом **VII** образуется при ацетилировании **IX** (31 *г* **IX** кипятят 1,5 часа с 40 *г* $(CH_3CO)_2O$ в присутствии $H_2SO_4$). Даны спектры комб. расс. **VI** и **VII**. Сообщение 2 см. РЖХим, 1956, 74848

И. Котляревский

**34282. Окисление некоторых третичных аминов двуокисью марганца. Хенбест, Томас** (Manganese dioxide oxidation of some tertiary amines. Henbest H. B., Thomas A.), Chemistry and Industry, 1956, № 40, 1097 (англ.)

$MnO_2$ окисляет на холоду диалкиланилины по боковым цепям. Р-ция в зависимости от применяемого амина идет в трех направлениях: 1) диметиланилин окисляется с выходом 80% в N-метилформанилид; 2) диэтиланилин превращается в форманилид (выделен с выходом 65%) и в $CH_3CHO$ (выход 60%); 3) N, N′-дифенилпиперазин окисляется с выходом 80% в N, N′-диформил-N, N′-дифенилэтилендиамин. Окисление проводилось в среде $CHCl_3$ при 20° в течение 15 час. при весовом отношении амин: $MnO_2$ = 1 : 50.

Б. Мерков

**34283. Попытка синтеза 7-аминогептановой кислоты на основе реакции частичного гидролиза динитрила пимелиновой кислоты перекисью водорода. Богданов М. Н.**, Ж. общ. химии, 1956, 26, № 10, 2786—2788

С целью разработки синтеза 7-аминогептановой к-ты (I) осуществлен частичный гидролиз динитрила пимелиновой к-ты (II) щел. $H_2O_2$ в амид 5-цианкапроновой к-ты (III). Гидрирование **III** в присутствии скелетного Ni не дало **I**, а привело к ди-(6-амидогексил)-амину (IV), дающему при гидролизе ди-(6-карбоксигексил)-амин (V). К смеси 103 *мл* 3%-ной $H_2O_2$ и 2 *мл* 45%-ного KOH добавляют (2—4°) 25 *мл* **II** (50 мин.), нагревают (~100°) 10—15 мин., к непрореагировавшему **II** добавляют **II** до объема 25 *мл* и еще дважды повторяют омыление. Водн. р-р концентрируют, отделяют избыток **II** и к сухому остатку после упаривания добавляют 50 *мл* $C_6H_6$. **III** извлекают дихлорэтаном, выход 15 *г*, т. пл. 90—91° (из дихлорэтана-бзл.). Из остатка спиртом извлекают 4,5 *г* диамида пимелиновой к-ты. 14,5 *г* **III** гидрируют в 100 *мл* диоксана в присутствии скелетного Ni (7 *г*) при 95—105° (начальное давление $H_2$ 90 *ат*); **IV** извлекают метанолом, выход 6,4 *г*, т. пл. 150,5—151,5° (из бутанола, затем воды). 1,5 *г* **IV** кипятят с 10 *г* $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ в 15 *мл* воды 13 час., выход **V** 0,89 *г*, т. пл. 212,5—213,5° (из воды).

О. Охлобыстин

**34284. Синтез тетраметилгидразина фотолизом и пиролизом тетраметилтетразена. Уотсон** (Synthesis of tetramethylhydrazine by photolysis and pyrolysis of tetramethyltetrazen. Watson J. S.), J. Chem. Soc., 1956, Sept., 3677—3679 (англ.)

Тетраметилгидразин (I) получают пиролизом и фотолизом тетраметилтетразена (II). Предполагаемая схема р-ции допускает получение радикалов $(CH_3)_2N\cdot$, которые либо комбинируются в **I**, либо диспропорционируются с образованием $(CH_3)_2NH$ (III) и $(CH_2{=}NCH_3)_3$ (IV). 5,5 *г* **II** получают при кипячении 10 *г* $(CH_3)_2(NH)_2$ в 100 *мл* эфира с HgO, т. кип. 44°/30 *мм*, $\lambda_{макс}$ 2800 А ($\varepsilon$ = 14,000). 4,15 *г* **II** пропускают через стеклянную трубку (0,65 *г/час*) при 300° и 4 *мм*. Получают 0,7 *г* **III**, 1,3 *г* **I**, т. кип. 73°/760 *мм*, $n^{25}D$ 1,4040, комплекс с $CS_2$, т. пл. 130°, и 0,55 *г* **IV**, т. кип. 63—66°/25 *мм*, $n^{20}D$ 1,4600, комплекс с $CS_2$, т. пл. 102°; пикрат, т. пл. 118°. При фотолизе **II** (освещение ртутными лампами 10 дней при 25°) получены (так же, как при пиролизе) $N_2$, **I**, **III** и **IV**; квантовый выход $N_2$ 0,09 ± 0,5. Как при пиролизе, так и при фотолизе получают следы $(CH_3)_2NCH_2N(CH_3)_2$.

Л. Верещагин

**34285. Новое применение аддуктов мочевины с низшими парафинами как комплексообразующих агентов. Акаи, Ята** (低分子n-パラフィンの尿素付加物を利用する脱パラフィン・赤井吉士，矢田直樹)，工業化學雑誌, Kōrē кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1955, 58, № 10, 747-750 (япон.)

10 *г* аддукта мочевины с *н*-$C_6H_{14}$, *н*-$C_7H_{16}$ или *н*-$C_8H_{18}$ обрабатывают 20 *мл* *н*-парафина (I) $C_{13}$, $C_{16}$ или $C_{18}$) и $C_6H_6$ (8—10% от веса аддукта) 1 час. при 0° или 25° и фильтруют. Р-цией обмена получают новый аддукт мочевины и **I** с выходом 1,7—2%. Выход несколько выше при 25°, чем при 0°.

Chem. Abstrs, 1956, 50, № 17, 11956. Katsuya Inouye

**34286. Получение полиметилен-*бис*-[1-(или 3)-нитро-2-изотиомочевины]. Фишбейн, Галлаган** (Preparation of polymethylene *bis*-(1-or 3-nitro-2-thiopseudourea)). Fishbein Lawrence, Gallaghan J. A.), J. Organ. Chem., 1956, 21, № 4, 481—483 (англ.)

Нитрованием нитратов (метод А) и пикратов (метод Б) производных изотиомочевины общей ф-лы $(CH_2)_n[SC(=NH)NH_2]_2$ (I) синтезированы соединения (II) вида $(CH_2)_n[SC(=NNO_2)NH_2]_2$ или $(CH_2)_n[SC(=NH)NHNO_2]_2$. Нитраты **I** получены действием $AgNO_3$ на галоидгидраты **I** (см. РЖХим, 1955, 42929) или алкилированием $(NH_2)_2C{=}S$ при помощи $NO_2O(CH_2)_nONO_2$ (см. РЖХим, 1953, 6395). Метод А. 0,0024 моля $I \cdot 2HNO_3$ ($n$ = 10) растворяют в 3,5 *мл* конц. $H_2SO_4$ при

0—5° и прибавляют 1,7 *мл* 98%-ной $HNO_3$ при 0—10°, после повышения т-ры до 17° смесь выливают на лед, II кристаллизуют из ацетона + спирт (1 : 1). Метод Б. 0,0028 моля пикрата I (*n* = 5), 6 *г* конц. $H_2SO_4$ и 2 *мл* 99%-ной $HNO_3$ смешивают при 10—25°, смесь оставляют стоять 12 час. (25°), отделяют II, промывают эфиром: из маточного р-ра II осаждают абс. эфиром + спирт. Получены II (приведены *n*, выход I · $2HNO_3$ в % по методам В и Г, т. пл. I · $2HNO_3$, выход II в % по методам А и Б, т. пл. II в °C): 2, 75, —, 223—225°, 82,4, 78,2, 224—226; 3, 70, —, 144—146°, 75, 73,7, 185—186; 4, 50,5, 45,3, 174—176°, 78,6, 75,3, 216—218; 5, 76,3, 55, 134—136°, 80, 56,2, 165—166; 10, 80,5, —, 127—129°, 81, 73,1, 145—147. Е. Цветков

34287. **Антитуберкулезные препараты. Часть II. Продукты дегидробромирования *бис*-(2,3-дибромпропил)-сульфида и основания, производные от него. Эдуардс, Стенлейк** (Antituberculosis agents. Part II. Dehydrobromination products and related bases derived from bis-2 : 3-dibromopropyl sulphide. Edwards D., Stenlake J. B.), J. Chem. Soc., 1956, Oct., 3892—3900 (англ.)

Монодегидробромирование $(CH_2BrCHBrCH_2)_2S$ (I) приводит к $CHBr{=}CHCH_2SCH_2CHBrCH_2Br$ (II). Дальнейшее дегидробромирование дает смесь $(CHBr{=}{=}CHCH_2)_2S$ (III) и $CHBr{=}CHCH_2SCH_2CBr{=}CH_2$ (IV), III выделяют после обработки смеси $(C_2H_5)_2NH$ (V), в результате которой IV образует $CHBr{=}CHCH_2SCH_2C({=}CH_2)N(C_2H_5)_2$ (VI). III претерпевает сольволиз в $CH_3COOH$, а в соответствующем сульфоне (VII) Br в этих условиях неподвижен. При окислении III и IV $H_2O_2$ в $CH_3COOH$ побочно протекает перегруппировка с образованием сульфидов с Br в аллильном положении, что показано сооответствующими р-циями с V. К 14,33 *г* диаллилсульфида в 100 *мл* $CCl_4$ медленно прибавляют р-р 41 *г* $Br_2$ в 30 *мл* $CCl_4$, получают I, выход 57%, т. пл. 92—93,5°. К 15 *г* I в 100 *мл* эфира и 40 *мл* спирта приливают р-р 4 *г* KOH в 3 *мл* воды и 20 *мл* спирта, выливают в 400 *мл* воды и эфиром экстрагируют 3,6 *г* смеси III и IV и 3,5 *г* II, т. кип. 118—119°/0,75 *мм*, $n^{15}D$ 1,6125. При 10 мин. перемешивании 11,75 *г* I, 3,1 *г* KOH в 50 *мл* $C_6H_6$ и 80 *мл* спирта получают смесь III и IV с выходом 95%. При озонировании из смеси III и IV получают 0,193 моля HCHO и 1,3 моля HBr, а из II 0,29 моля HCHO и 0,92 моля HBr. Смесь 9,5 *г* III и IV, 120 *мл* $C_6H_6$ и 25 *мл* V кипятят 1 час, после удаления $C_6H_6$ и V остаток экстрагируют HCl (к-той), извлекают 5,42 *г* VI, т. кип. 123—128° (баня)/ /3,5 *мм*, $n^{19}D$ 1,5300, а из бензольного р-ра выделяют 2,69 *г* III, т. кип. 120—125° (баня)/3,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,5958. Озонирование 0,679 *г* VI дает 0,13 моля HCHO и HBr, а 0,962 *г* III — следы HCHO и 1,96 моля HBr. 1,093 *г* III нагревают (1 час, 100 °) с 15 *мл* $CH_3COOH$ и 1,5 *мл* воды, после разбавления 60 *мл* воды и нейтр-ции NaOH $C_6H_6$ извлекают 0,266 *г* $(CH_3COOCH{=}CHCH_2)_2S$, т. кип. 95—100° (баня)/0,35 *мм*, $n^{14}D$ 1,5605. При взаимодействии (12 час., 20°, 1 час, 80—85°) 1 *г* VI с 3 *мл* 30%-ной $H_2O_2$ в 15 *мл* лед. $CH_3COOH$ и подщелачивании NaOH бензолом извлекают $CHBr{=}CHCH_2SO_2CH_2C({=}CH_2)N(C_2H_5)_2$, выход 29,2%, т. кип. 140° (баня)/ /1,4 *мм*, $n^{15,5}D$ 1,5343, $d^{19}$ 1,284, дает при озонировании 0,124 моля HCHO. 5,614 *г* смеси III и IV окисляют 14 *мл* 30%-ной $H_2O_2$ в 70 *мл* $CH_3COOH$ и получают смесь VII, (1-бромпропен-2-ил) - (2-бромпропен-2-ил)-сульфона, *бис*-(1-бромпропен-2-ил)-сульфона и в-ва $C_{10}H_{19}O_2BrS$ (VIII). Эту смесь (5,45 *г*) нагревают 5 мин. с 7 *мл* V в 50 *мл* $C_6H_6$, HCl (к-той) извлекают 0,453 *г* (2-бромпропен-2-ил)-(1-диэтиламинопропен-2-ил)-сульфона (IX), т. кип. 170—175° (баня)/1,7 *мм*, $n^{14}D$ 1,5158, $d^{19}$ 1,307, и немного *бис*-(1-диэтиламинопропен-2-ил)-сульфона; дихлоргидрат, т. пл. 189—190°; из бензольного р-ра получают 1,2 *г* VII, т. кип. 160—165° (баня)/1,3 *мм*, т. пл. 65,5—66,5°, и 1,5 *г* VIII, т. кип. 180—200° (баня)/1,3 *мм*, т. пл. 73—74° (из эф.). Озонированием IX получено 0.158 моля HCHO, из *бис*-(2-бромпропен-2-ил)-сульфона 1,63 моля HBr и из VIII — HBr с хорошим выходом. Восстановление $LiAlH_4$ этилового эфира β-диэтиламинопропиновой к-ты (т. кип. 87°/15 *мм*, $n^{17,5}D$ 1,4290) приводит к 3-оксипропилдиэтиламину (X), выход 81,8%, т. кип. 81°/15 *мм*, $n^{17,5}D$ 1,4430. При медленном прибавлении р-ра 37 *мл* $SOCl_2$ в 90 *мл* $C_6H_6$ к 50,8 *г* X в 250 *мл* $C_6H_6$ получают после подщелачивания 84,9% 3-хлорпропилдиэтиламина (XI), т. кип. 62—65°/16 *мм*, $n^{20}D$ 1,4417. Смесь 36,51 *г* XI, 59 *мл* спирта, 13 *г* $Na_2S$ и 14 *мл* воды кипятят 3,5 часа, спирт удаляют, из остатка, разб. водой, эфиром извлекают *бис*-(3-диэтиламинопропил)-сульфид (XII), выход 68,4%, т. кип. 133—136°/2,5 *мм*, $n^{18}D$ 1,4758; дихлоргидрат, т. пл. 222,5—223,5° (из сп.). Окисление 3,5 *г* XII 3%-ным $KMnO_4$ в 50-ной $CH_3COOH$ (40 мин.) приводит к *бис*-3-(диэтиламинопропил)-сульфону, выход 90%, т. кип. 186°/3,5 *мм*, $n^{24,5}D$ 1,4707; дихлоргидрат, т. пл. 186,5—187°. В р-р 7,27 *г* диаллилсульфида в 100 *мл* $CCl_4$ и кристаллик $(C_6H_5CO_2)_2$ 22 часа пропускают HBr (газ), время от времени подогревая смесь, получают 5,5 *г* 2-бромпропилпропен-2-илсульфида, т. кип. 49—50°/1,7 *мм*, $n^{17,5}D$ 1,5275, и 7,1 *г* *бис*-(2-бромпропил)-сульфида (XIII), т. кип. 95°/0,95 *мм*, $n^{19}D$ 1,5547. При кипячении 5 час. 1,042 *г* XIII с 2 *мл* V в 12 *мл* $C_6H_6$ получают 0,461 *г* *бис*-(2-диэтиламинопропил)-сульфида, т. кип. 80°/1,2 *мм*, $n^{18}D$ 1,4747; дихлоргидрат, т пл. 224—226° (разл.; из сп.-эф.). *Бис*-(3-бромпропил)-тетрасульфид (выход 17%, т. кип. 121—125°/1,2 *мм*, $n^{13}D$ 1,5538) получен при кипячении 3,5 часа 40,4 *г* 1,3-дибромпропана с 7,8 *г* $Na_2S$ в 10 *мл* воды и 45 *мл* спирта; при кипячении 1,5 часа его (2,31 *г*) с 4 *мл* V в 20 *мл* $C_6H_6$ получают 1,34 *г* *бис*-(3-диэтиламинопропил)-тетрасульфида, т. кип. 155—160° (баня)/1,6 *мм*, $n^{17,5}D$ 1,4988; дихлоргидрат, т. пл. 245,5—246,5° (из сп.). Часть I см. РЖХимБх, 1957, 2609. И. Котляревский

34288. **Реакция тетраметилтиурамдисульфида с ацетоном. I. Продукты реакции. Робинсон, Крейг, Фаулер** (The reaction of tetramethylthiuramdisulphide with acetone. I. Reaction products. Robinson J. R., Craig David, Fowler Ray B.), Canad. J. Chem., 1956, **34**, № 11, 1596—1600 (англ.)

Взаимодействие $(CH_3)_2NC(S)SSC(S)N(CH_3)_2$ (I) с кипящим ацетоном приводит к образованию $(CH_3)_2NC(S)SCH_2COCH_3$ (II), $(CH_3)_2NC(S)SH \cdot HN(CH_3)_2$ (III), $(CH_3)_2NC(S)SCH_2C(R){=}CHSC(S)N(CH_3)_2$, где R = $(CH_3)_2N$ (IV), и $(CH_3)_2NC(S)SCH_2C(O)CH_2SC(S)N(CH_3)_2$ (V), а также $(CH_3)_2NH$ (VI) и $CS_2$. Р-ция имеет индукционный период, на продолжительность которого влияют различные примеси и добавки. Наиболее сильными активаторами р-ции являются VI, соли VI и III, добавление $(CH_3CO)_2O$ ингибирует р-цию. Получающийся IV легко гидролизуется в V. Строение выделенных соединений подтверждено данными ИК- и УФ-спектров, а II и V — встречным синтезом их из соответствующих хлор- и бромацетонов по ранее описанной методике (Nachmias G., Ann. chim. (Paris), 1952, **7**, 584). К смеси 0,1 моля I и 60 *мл* $C_6H_6$ приливают по каплям (кипячение 2,5 часа) 0,11 моля ацетона, кипятят 1 час, охлаждают до 10° и отфильтровывают III, выход 6,6 *г*, т. пл. 131—135° (разл.). Из упаренного фильтрата выделяют добавлением эфира 0,5 *г* V. Оставшийся р-р упаривают, отфильтровывают II, выход 4,5 *г*, т. пл. 58° (из водн. сп.). Из фильтрата выпадает еще 0,6 *г* V, т. пл. 156—158° (из сп.). Выделенный V содержит примесь IV, т. пл. 102—103° (из сп.). К 0,0605 *г* IV добавляют 2 *мл* спирта и 1 каплю водн. $CH_3COOH$, смесь кипятят 2 мин., упаривают, выделяют V, выход 98%. Приведены данные ИК-спектра II, III и V. О. Нефедов

**34289. О некоторых новых производных арилоксициклопропана.** Жюлиа (Sur quelques nouveaux dérivés aryloxy-cyclopropaniques. Julia Marc), Bull. Soc., Chim. France, 1956, № 1, 185—188 (франц.)

При действии дибромэтана на фенолы получены 2-арилоксиэтилбромиды (Iа — Iз), здесь и далее Ar равен: а $n$-$CH_3C_6H_4$, б $n$-$CH_3OC_6H_4$, в $n$-$FC_6H_4$, г $n$-$BrC_6H_4$, д $n$-$JC_6H_4$, е 2,4,6-$Cl_3C_6H_2$, ж $C_6Cl_5$, з $n$-$NO_2C_6H_4$. Обработкой Iа — Iз металлич. K (метод А) или *трет*-бутилатом K (метод Б) получены соответствующие 2-арилоксивиниловые эфиры (IIа — IIз). Из IIа — IIз и $N_2CHCOOC_2H_5$ синтезированы этиловые эфиры 2-арилоксициклопропанкарбоновых к-т (IIIа — IIIз), омылением которых получены соответствующие 2-арилоксициклопропанкарбоновые к-ты (IVа — IVз). Получены следующие I (приведены время нагревания реакционной смеси в час., выход в %, т. кип. в °С/*мм*, т. пл. в °С): а 6, 52. 135—140/32, 39; б 6,5, 78, 160—165/17, 49; в 36, 90, 123/16, —; г 6, 68, 157—162/20, 55; д 48, 53, 175—180/22, 61—62; е 6, 93, 160—170/18, 49; ж 10, 75, —, 81—82; з 40, 67, 165—170/0,5, 62; —; IIа — IIз (приведены метод, выход в %, т. кип. °С/*мм*): а А, 54, 73/21; б А, 27, 100—105/29; в Б, 58, 152—155/760; г А, 48, 95—102/20; д Б, 82, 115—117/15; е А, 30, 135—140/21; ж Б, 74, т. пл. 82°; з Б, 59, 139—145/15, т. пл. 63°; IIIа — IIIз (приведены выход в %, т. кип. °С/*мм*, $n_D^t$ (в скобках указана т-ра в °С): а 80, 169/20, 1,5072 (22); б 98, 191/18, 118/0,5, 1,5145 (22); в 60, 146/11, 1,4929 (22); г 93, 193/19; 1,5382 (20); д 67, 194/11, 1,5712 (18); е 88, 196/17 152/0,05, 1,5460 (20); ж 88, 155/0,05, 1, 5665 (23); з 85, 160/0,04, 1,5594 (23). Синтезированы следующие IVа — IVз (приведены выход в %, т. пл.): а 93, 104; б 80, 70; в 88, 133; г 90, 80; д 64, 107; е 90, 122; ж 64, 171; з 80, 170. Восстановлением IVз в конц. водн. р-ре $NH_3$ действием $FeSO_4$ получена 2-($n$-аминофенокси)-циклопропанкарбоновая к-та, выход 67%, т. пл. 198° (из $CH_3OH$). Получены также следующие эфиры 2-($n$-хлорфенокси)-циклопропанкарбоновой к-ты (V-к-та) (приведены R, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, т. пл. в °С, $n_D$ (в скобках указана т-ра в °С): этил, —, 115/0,5 — 1,5210 (22); *н*-бутил, 58, 140/0,4 — 1,5170 (21); *н*-гексил, 61, 140/0,05 — 1,5080 (21); *н*-октил, 81, 186°/0,8—1,5030 (20); *н*-децил, 75, 173/0,08—1,5002 (21); *н*-додецил, 70, 210/0,4, —1,4999 (21); *н*-тетрадецил, 57, 193/0,25, 36 (из сп.), 1,4958 (20); *н*-гексадецил, 53, 210—212/0,15, 39 (из сп.), — *н*-октадецил, 66, 160—180°/0,05, 35 (из сп.), —. Получен аллилретролоновый эфир V (константы не приведены). Изучена физиологич. активность полученных соединений. В. Антонов

**34290. Бромирование 1,2,3,3,5,5-гексахлор-4-(дихлорметилен)-циклопентена.** Мак-Би, Робертс, Динбергс (Bromination of 1,2,3,3,5,5-hexachloro-4-(dichloromethylene)-cyclopentene. McBee E. T., Roberts C. W., Dinbergs K.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 2, 491—493 (англ.)

Взаимодействие 1,2,3,3,5,5-гексахлор-4-(дихлорметилен)-циклопентена (I) с безводн. $AlBr_3$ в $CBr_4$ (1 час при 95—50°, 30 мин. при 25°) приводит к 1-хлор-2,3,3,5,5-пентабром-4 - (дибромметилен) - циклопентану (II), выход 58%, т. пл. 240—248° (из. бзл.). При увеличении продолжительности р-ции до 3 час. выход II снижается до 2%. Строение II подтверждено образованием 1-бром-2-хлор-4-(дибромметилен)-циклопентендиона-3,5 (III) (выход 97%, т. пл. 222—223° (из лигр.)) при окислении II дымящей $HNO_3$ (в присутствии следов Se) и превращением III при гидролизе (кипячение с 95%-ным сп.) в 1-бром-2-хлорциклопентендион-3,5 (IV), выход 45%, т. пл. 157—158° (из лигр.). Кипячение I с $Br_2$ в присутствии $AlBr_3$ (1,5 часа) приводит к 1,2-дихлор-3,3,5,5-тетрабром-4-(дибромметилен)-циклопентену (V), выход 69%, т. пл. 226—231° (из бзл.). Строение V подтверждено окислением его в 1,2-дихлор-4-(дибромметилен)-циклопентендион-3,5 (VI) (выход 85%, т. пл. 228—229,5° (из лигр.)), который при гидролизе превращается в 1,2-дихлорциклопентендион-3,5 (VII), выход 50%, т. пл. 163—164° (из лигр.). Действие $Br_2$ на I при 30° (4,5 часа) в присутствии $AlBr_3$ приводит к 1,2-дихлор-3,3,5,5-тетрабром-4-(дихлорметилен)-циклопентену (VIII), выход 80%, т. пл. 204—213° (из бзл.), который образуется также с 60%-ным выходом при взаимодействии I с $AlBr_3$ в $CBr_4$ при ~ 20°. Строение VIII подтверждено окислением его в 4,5-дихлор-2-(дихлорметилен)-циклопентендион-1,3 (IX) (выход 90%, т. пл. 232—235° (из лигр.)), идентичный с заведомым образцом. Приведены УФ- и ИК-спектры I—IX. Л. Хейфиц

**34291. Свойства и применение циклопентадиена. 1, 2.** Уэрт (The properties and applications of cyclopentadiene (1), (2). Wirth Max M.), Chem. Prod., 1956, 19, № 9, 352—354; № 10, 400—403 (англ.)

Обзор. Библ. 51 назв.

**34292. О строении циклопентадиенкарбоновой кислоты из циклопентадиенкалия.** Альдер, Флок, Хаусвейлер, Ребер (Über die Kontstitution der Cyclopentadien-carbonsäure aus Cyclopentadien-kalium. Alder Kurt, Flock Franz Heinz, Hausweiler Arnold, Reeber Rudolf), Chem. Ber., 1954, 87, № 11, 1752—1759 (нем.)

Показано, что к-та, образующаяся при деполимеризации ее димерной формы, получающейся из циклопентадиенкалия (Thiele J., Chem. Ber., 1901, 34, 68) или циклопентадиенмагнийбромида (Grignard V., Courtot Ch., C. r. Acad. sci., 1914, 158, 1768) и $CO_2$, является циклопентадиен-1,3-карбоновой-1 к-той (I). Для доказательства строения I из ее метилового эфира (II) и циклопентадиена (III) получен аддукт (IV), который легко присоединял фенилазид (V), при осторожном омылении давал соответствующую к-ту (VI), избирательно гидрирующуюся в $\Delta^1$-дигидрокислоту (VII, эфир которой уже не реагировал с V. Расщеплением по Курциусу — Остерлину VII превращена в кетон (VIII), который образовывал дибензальное производное (IX), а при восстановлении дал *эндо*-тетрагидродициклопентадиен (X). Установлено также строение аддукта (XI) малеинового ангидрида и II (Alder K., Stein G., Liebigs Ann. Chem. 1934, 514, 26). Триметиловый эфир XI (XII) при взаимодействии с V образовал два структурных изомера соответствующего гидротриазола (XIIIа и XIIIб), при термич. разложения давших одно и то же фенилиминное производное (XIV). При окислительном расщеплении XI посредством $O_3$ или $KMnO_4$ получен тетрациклич. эфир (XV), омыление которого с последующим окислением щел. $KMnO_4$ привело к полному *цис*-изомеру циклопентантетракарбоновой-1,2,3,4 к-ты (XVI), что доказывает *эндо*-конфигурацию XI.

IV VIII XI XV

Для получения II Na-соль I в $CH_3OH$ обрабатывают $(CH_3)_2SO_4$. Р-р 1 моля в 5—8 молях III выдерживают несколько дней при ~ 20°, кипятят длительное время и получают IV, т. кип. 62—70°/0,05 *мм*, и димер II, выход 15—25%, т. пл. 85° (из этилацетата). Р-р 19 *г* IV в 50 *мл* этилацетата обрабатывают 15 *г* V и получают соответствующий гидротриазол, т. пл. 162° (из этилацетата). Смесь IV и 10%-ного р-ра KOH в $CH_3OH$ выдерживают в холодильном шкафу и получают VI, выход 75%, т. пл. 148° (из этилацетата). Гидрирование

**VI** (лед. $CH_3COOH$; $PtO_2$) дает **VII**, т. пл. 153°( из этилацетата). К смеси 50 *мл* конц. $H_2SO_4$ и 30 *мл* $CHCl_3$ при встряхивании и охлаждении одновременно прибавляют 19 *г* **VII** и 7,5 *г* $NaN_3$, нагревают 2 часа при 50°, подщелачивают, перегоняют с водяным паром и получают **VIII**, выход 75%, т. пл. 115° (возг.); семикарбазон, т. пл. 215° (из $CH_3OH$). Смеси 3 *г* **VIII**, 5 *г* бензальдегида и 20 *мл* $CH_3OH$ нагревают с 80 *мл* 2%-ного р-ра KOH в $CH_3OH$ и получают 6,2 *г* **IX**, т. пл. 191° (из ацетонитрила). Аналогично получают дианизальное производное, т. пл. 165°. Кипячением смеси 1,5 *г* **VIII**, 1 *мл* 85%-ного гидразингидрата, 3 *г* KOH и 10 *мл* гликоля (1 час) получают **X**, т. пл. 77° (возг.). Взаимодействием **XII** с эквивалентным кол-вом **V** в этилацетате получены **XIIIa** и **XIIIб**, т. пл. 195° (разл.; из $CH_3OH$) и т. пл. 148—149° (разл.; из $CH_3OH$). При разложении лед. $CH_3COOH$ **XIIIa** и **XIIIб** дают соответствующие аминолактоны, т. пл. 177° (из $CH_3OH$) (**XVII**) и т. пл. 133° (из $CH_3OH$). Смесь **XVII** и $(CH_3CO)_2O$ кипятят 5 час. и получают ацетиламинолактон, т. пл. 167° (из $CH_3OH$). При нагревании **XIIIa** или **XIIIб** (15 мин., 210°) получают **XIV**, т. пл. 149° (из $CH_3OH$). Кипячением (4 часа) **XI** с 10-кратным кол-вом $CH_3OH$ получают изомерные диметиловые эфиры, т. пл. 183,5° (из $CH_3OH$) и т. пл. 103—104° (из этилацетата-лигр.), при обработке $CH_2N_2$ дающие **XII**, т. пл. 79—80° (из $CH_3OH$). Кипячением **XII** с 10%-ным р-ром $CH_3ONa$ (4 часа) с последующим подкислением, упариванием и экстракцией этилацетатом получают *транс*-кислоту, т. пл. 200—201°. При восстановлении озонида **XI** над 2%-ным $Pd/CaCO_3$ получают **XV**, выход 60%, т. пл. 148° (из этилацетата). При окислении **XI** $KMnO_4$ в среде разб. $H_2SO_4$ при 0° также получают **XV**, выход 60%. Омылением **XV** путем встряхивания с 20-кратным кол-вом 50%-ной $H_2SO_4$ в течение нескольких дней при ~20° получают соответствующую к-ту (**XVIII**), т. пл. 273° (из воды). Р-р 3 *г* **XVIII** и 7 *г* $Na_2CO_3$ в 150 *мл* воды обрабатывают при 0° 2%-ным р-ром $KMnO_4$, подкисляют, упаривают, остаток экстрагируют кипящим этилацетатом и получают **XVI**, т. пл. 194° (из ацетонитрила); тетраметиловый эфир, т. пл. 69°. Ю. Волькенштейн

**34293. Фульвен. Получение и свойства. Тьек, Виман** (Le fulvène: préparationt et propriétés. Thiec J., Wiemann J.), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 1, 177—180 (франц.)

К циклопентадиену (**I**) с избытком формальдегида в спирто-водн. среде в атмосфере азота 2 часа прибавляли небольшие кол-ва $C_2H_5OK$ при —10°, смесь выливали на лед, нейтрализовали $CH_3COOH$ до pH 6 и перегоняли в вакууме. Дистиллат промывали водой и перегоняли в вакууме еще два раза, причем отделяли **I**, в остатке получали чистый фульвен (**II**), т. кип. 1,5—3,5°/25 *мм*, 4—5°/30 *мм*, $n^{18}D$ 1,5010, $d_4^{20}$ 0,8241; дипольный момент $\mu = 1{,}1\ D$; магнитная восприимчивость $\chi = -42{,}9 \cdot 10^{-6}$, т. е. меньше, чем у бензола (**III**), для которого по той же методике найдено $\chi = 49 \cdot 10^{-6}$. Отношение анизотропии $\chi$ для **II** и **III** равно 0,49. В УФ-спектре свежеперегнанного **II** наблюдаются две полосы $\lambda_{макс}$ 242 *мμ* ($\varepsilon_{макс}$ 4,16) и 373 *мμ* (2,45), разделенные зоной полного пропускания от 265 до 310 *мμ*. После сохранения **II** в течение 3 дней в инертной атмосфере при —70° зона пропускания заполняется, спектр становится непрерывным с $\lambda_{макс}$ 242 *мμ* (4,05) и 362 *мμ* (239). В ИК-спектре наблюдались полосы (*см*$^{-1}$) и 1664 (C=C), 925 и 892, 1334 и 3030 (CH) 1477 ($CH_2$) и 765 (циклопентадиеновое ядро). При обычной т-ре **II** полимеризуется через несколько часов до геля, а затем твердеет. При полимеризации происходит обесцвечивание, откуда следует, что полимеризация протекает по двойной связи >C=CH₂, так что циклопентадиеновые кольца сохраняются, но не сопряжены. При взаимодействии с малеиновым ангидридом при —25° образуются два продукта присоединения: иглы, т. пл. 80—82°, и 4-гранные призмы, т. пл. 86—87°. Предполагается, что иголки соответствуют *экзо*-форме, а призмы — *эндо*-форме. Полярографич. восстановление **II** на капельном электроде в 0,175 *M* р-ре тетрабутиламмонийбромида в 75%-ном диоксане дало две полуволны с потенциалами 1,65 *в* и — 1,85 *в*. На каждой ступени присоединяется один электрон. Н. Спасокукоцкий

**34294. Алифатические и гидроароматические углеводороды в синтезах Фриделя — Крафтса. Сообщение I. Базерга, Хопф** (Über Friedel — Crafts'sche Synthesen mit aliphatischen und hydroaromatischen Kohlenwasserstoffen. I. Mitteilung. Baserga E., Hopff H.), Helv. chim. acta, 1956, 39, № 5, 1438—1442 (нем.)

Гидроароматич. углеводороды могут конденсироваться по Фриделю — Крафтсу с фталевым ангидридом (**I**) в присутствии безводн. $AlCl_3$ и незначительного кол-ва $H_2O$, ацетона или $C_6H_5NO_2$. Наилучшие выходы получены со смесью $AlCl_3$ и ацетона в мол. отношении 8 : 1. При кипячении **I** с циклогексаном в указанных условиях получен фталид (**II**), выход 34%, т. пл. 126—126,5° (из $CH_3OH$). Конденсация метилциклопентана с **I** также приводит к **II**. Циклопентан реагирует

с меньшим выходом и образующийся фталид не содержит $CH_3$-группы в пятичленном цикле, выход 5,5%, т. пл. > 330°. Строение **II** подтверждено следующими данными. При гидрировании **II** над Pt в $CH_3OH$ поглощается 2 моля $H_2$, а при гидрировании над Pt в лед. $CH_3COOH$ поглощается 5 молей $H_2$. При омылении **II** образуется кетокислота $C_{14}H_{14}O_3$ (**III**), т. пл. 118° (из эф.), поглощающая над Pt (из $PtO_2$) 1 моль $H_2$; метиловый эфир **III**, т. кип. 95°/0,01 *мм*. При декарбоксилировании под действием $Cu(CrO_2)_2$ в хинолине при 220—225° **III** превращается в (2-метилциклопентен-2-ил-1)-фенилкетон (т. кип. 90—91°/0,005 *мм*; 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 185° (из сп.-$CH_2Cl_2$), который, поглощая над $PtO_2$ 1 моль $H_2$, дает известный (2-метилциклопентил-1)-фенилкетон; ДНФГ, т. пл. 147° (из сп.); оксим, т. пл. 109—110°. Озонолиз **II** приводит к **I** и янтарной к-те. Присутствие в **II** одной C—$CH_3$-группы доказано определением по Куну — Роту. А. Курсанова

**34295. Исследование нитрования. VIII. Нитрование циклогексана. Бакман, Чапп** (Nitration studies. VIII. The nitration of cyclohexane. Bachman G. Bryant, Chupp John P.), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 6, 655—656 (англ.)

На основании ранее полученных данных (см. РЖХим, 1955, 14993) изучено нитрование циклогексана $HNO_3$ в паровой фазе в проточной системе (415—423°, время контакта 2—4 сек.). Показано, что добавление $Cl_2$ оказывает промотирующее действие на р-цию и увеличивает выход нитроциклопропана (**I**), оптимальное молярное соотношение $Cl_2 : HNO_3$ равно 0,2. Выход **I** увеличивается также с увеличением соотношения $C_6H_{12} : HNO_3$. Максим. выход **I** (37%) получен при молярном соотношении $C_6H_{12} : HNO_3 : Cl_2$, равном 17 : 1 : 0,2. В отличие от нитрования пропана добавление кислорода несколько снижает промотирующее действие $Cl_2$. Сообщение VII см. РЖХим, 1957, 825. В. Антоновский

**34296. Изучение стереохимии цикланов. Сообщение 32. Исследование полибромциклогексанов.** **Корнюбер, Рио, Сенешаль** (Contribution à l'étude de la stéréochimie cyclanique. 32-e memoire. Contribution à l'étude des polybromocyclohexanes. Cornubert Raymond, Rio André, Sénéchal Pierre), Bull, Soc. chim. France, 1955, № 1, 46—60 (франц.)

Описан синтез изомерных 1,2-, 1,3- и 1,4-дибромциклогексанов и 1,2,3-трибромциклогексанов и изучено их пространственное строение. Присоединением $Br_2$ к циклогексану (I) в описанных условиях (Baeyer, Liebigs Ann. Chem., 1894, **278**, 88) приготовлен *транс*-1,2-дибромциклогексан (II), полученный также вместо ожидавшегося *цис*-1,2-дибромциклогексана (III) (Carroll и др. J. Amer. Chem. Soc., 1951, **73**, 5382) при действии $SOBr_2$ на 1-бромциклогексанол-2 (IV). Синтез **III** осуществлен путем присоединения HBr к 1-бромциклогексену-1 (V). (Goering и др., J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74**, 3588). Подтверждены данные о том, что действие $CH_3COOAg$ на **II** в обычной лед. $CH_3COOH$ приводит к диацетату *цис*-циклогександиола-1,2 (VI), а в лед. $CH_3COOH$, освобожденной от следов воды прибавлением $(CH_3CO)_2O$,— к диацетату *транс*-циклогександиола-1,2 (VII) (J. Amer. Chem. Soc., 1942, **64**, 2780, 2787, 2792), причем в обоих случаях одновременно образуется немного ацетата циклогексен-2-ола-1 (VIII). Наоборот, при р-ции **II** с $CH_3COOH$ в основном получается **VIII** и очень небольшое кол-во **VI** или **VII**. При р-ции $CH_3COOAg$ с **III** образуется только **V** (см. ссылку Goering и др.). Конфигурации **II** и **III** подтверждены кинетич. исследованиями, показавшими, что **II** реагирует с NaJ значительно быстрее, чем **III**, в то время как р-ция со спирт. р-ром NaOH идет быстрее в случае **III**. На основании экстраполяции результатов, полученных при изучении 1,4-дибромциклогексанов, авторы полагают, что **II** имеет *ЭЭ*-конформацию. Из продуктов р-ции HBr со смесью *цис*- и *транс*-изомеров хинита (IX) выделены кристаллич. *транс*-1,4-дибромциклогексан (X), *цис*-1,4-дибромциклогексан (XI) и жидкое в-во (ЖХ). При обработке $CH_3COOAg$ **X**, **XI** и ЖХ давали один и тот же ацетат циклогексен-3-ола-1 (XII), что подтверждает их 1,4-строение. Одновременно **X** и **ЖХ** образовывали также небольшое кол-во диацетата *транс-цикло*-гександиола-1,4 (XIII). Из продуктов р-ции HBr со смесью *цис*- и *транс*-изомеров резорцита (XIV) выделены **X** и **XI** (со значительно меньшим выходом, чем в случае **IX**) и жидкое в-во (ЖР). Действие $CH_3COOAg$ на ЖР с последующим омылением привело к смеси 25% циклогексен-2-ола-1 (XV) и 75% циклогексен-3-ола-1 (XVI), что указывает на частичный переход Br-атома от $C_{(3)}$ к $C_{(4)}$, происходящий в процессе бромирования. Кинетич. изучение показало, что **X** и **XI** реагируют с NaJ с примерно одинаковой скоростью, такой же, как бромциклогексан (XVII), свидетельствующей об отсутствии в **X** и **XI** взаимного влияния Br-атомов. Однако со спирт. р-ром NaOH **XI** реагировал быстрее, чем **X**, что объясняется большей легкостью отщепления *П*-Br-атома в **XI** по сравнению с *Э*-Br-атомами в **X** и **XI**. Действие 50%-ного кол-ва NaOH (от требующегося для полного отщепления Br-атомов) в случае **XI** привело к 1-бромциклогексену-3 (XVIII) и образующейся более медленно смеси циклогексадиена-1,3 (XIX) и циклогексадиена-1,4 с преобладанием **XIX**, а в случае **X** — только к **XIX**, причем **XVIII** не удается выделить, так как он, образовавшись, немедленно реагирует далее. Бо́льшая скорость отщепления *П*-Br-атома подтверждается также сходством кривых элиминирования брома для **II** и **X** (оба *ЭЭ*). ЖХ реагировал с NaJ со скоростью промежуточной между скоростями для *транс*-1,3-дибромциклогексана (XX) и **X** и **XI**, что указывает на присутствие в ЖХ **XX**. При присоединении HBr к 1-бромциклогексену-2 (XXI) получен **XX**, причем его строение подтверждено действием Mg, как и в случае **II**, давшим моно-Mg-производное, которое (в отличие от Mg-производного **II**) легко присоединяло $O_2$, превращаясь затем при омылении в **XVIII**, и действием малонового эфира (XXII), приведшим к смеси производных $\Delta^2$- и $\Delta^3$-циклогексенов. При обработке $CH_3COOAg$ **XX** дал немного диацетата циклогександиола-1-3 (XXIII) и смесь 85—90% **VIII** и 10—15% **XII**, а при обработке $CH_3COONa$ — только аналогичную смесь **VIII** и **XII**. *Транс*-конфигурация **XX** подтверждается тем, что он реагирует со спирт. р-ром NaOH с такой же скоростью, как и **XI**, и, следовательно, содержит *П*-Br-атом, который быстро отщепляется, образуя аллильную двойную связь, облегчающую отщепление второго Br-атома. Путем присоединения $Br_2$ к **XXI** в $CCl_4$ при охлаждении получена смесь кристаллич. *транс, транс*-(XXIV)- и жидкого *транс, цис*-(XXV)-1,2,3-трибромциклогексанов, которая после перегонки больше не кристаллизуется. Обработка перегнанной смеси **XXIV** и **XXV** (ПТ) $CH_3COOK$ в лед. $CH_3COOH$ привела, главным образом, к ацетату 2-бромциклогексен-2-ола-1 (XXVI), омыляющемуся в индивидуальный 2-бромциклогексен-2-ол-1 (XXVII), что доказывает винильное положение Br-атома в **XXVI**. Положение $CH_3COO$-группы в **XXVI** установлено синтезом из **XXI** действием $CH_3COOK$, приведшим к **VIII**, последующим бромированием в ацетат 2,3-дибромциклогексанола-1 (XXVIII) и затем р-цией **XXVIII** с $CH_3COOK$. Еще одна попытка доказательства строения **XXVI** заключалась в присоединении HBrO к **VIII** с образованием моноацетата 2-бромциклогександиола-1,3 (XXIX), при каталитич. дебромировании и омылении давшего *транс*-циклогександиол-1,3 (XXX). Провести дегидратацию **XXX** в **XXVI** не удалось. При действии $CH_3COOK$ на **XXVIII** получен также диацетат *транс*-циклогексен-3-диола-1,2 (XXXI), который не получается при р-ции $CH_3COOK$ с **XXVI**. Следовательно, **XXVI** и **XXXI** образуются независимо друг от друга. Сравнение ф-л **XXVI** и **XXXI** с ф-лами продуктов р-ции **II** и **III** с $CH_3COOK$ показывает, что **XXVI** образовался из ацетата *цис*-1,2-дибромциклогексанола-3(*транс*) (XXXII), а **XXXI** из ацетата *транс*-1,2-дибромциклогексанола-3(*транс*) (XXXIII). Факт, что **XXVIII** представляет смесь двух изомеров — **XXXII** и **XXXIII** — подтверждается тем, что **XXVIII**, выделенный при перегонке продуктов р-ции его с $CH_3COOK$, при дальнейшей обработке $CH_3COOK$ дал только **XXXI**. Действие $CH_3COOK$ в обычной лед. $CH_3COOH$ на ПТ привело к смеси **XXVI** и небольших кол-в не содержащего бром в-ва и исходного ПТ, тогда как в безводн. $CH_3COOH$ получены бо́льшие кол-ва **XXVI** и не содержащего бром соединения. Аналогичное действие $CH_3COOAg$ в обычной лед. $CH_3COOH$ дало смесь **XXVI** и, вероятно, триацетата *транс, транс*-циклогексантриола-1,2,3 (XXXIV), а в безводн. $CH_3COOH$ только **XXXI**. Образование **XXXI** доказывает, что ПТ содержит **XXIV**, а преимущественность образования **XXVI** — что ПТ содержит преобладающее кол-во **XXV**. С NaJ **XXIV** реагирует быстро, давая, вероятно, сначала **XXI**, аллильный Br-атом которого затем моментально минерализуется. С NaOH, по-видимому, вначале возникает 1,2-дибромциклогексен-3, образовавшийся аллильный Br-атом в нем мгновенно реагирует, а оставшийся изолированный Br-атом у $C_{(1)}$ затем минерализуется уже медленно. В случае **XXV** с NaOH идет мгновенное элиминирование 56% брома, а затем медленное отщепление еще 15%, что указывает на содержание в **XXV** ~ 15% **XXIV**. В результате был выделен 3-этокси-2 (или 1)-бромциклогексен-1, Br-атом в котором находится в винильном положении. С NaJ **XXV** реагирует медленнее, чем **XXIV**, но быстрее, чем **III**.

Авторы придают **XXV** *ПЭЭ*-конформацию, в которой *П*-Br-атом при $C_{(1)}$ должен элиминироваться первым, образуя **XXVI.** Однако переход *ЭЭЭ*-**XXIV** в *ПЭЭ*-**XXV** противоречит принципу бóльшей устойчивости *Э*-связей. Постепенно прибавляют $Br_2$ к р-ру **I** в $CCl_4$ при −5——10° и получают **II**, т. пл. от −3 до −2°, $n^{20}D$ 1,552. Смесь 45 *г* **II**, 80 *г* $CH_3COOAg$ и 125 *мл* обычной лед. $CH_3COOH$ (содержит ~1% воды) кипятят 10 час. и получают **VIII** (выход 2 *г*, т. кип. 65°/15 *мм*) и **VI** (выход 20 *г*, т. кип. 121°/15 *мм*). При омылении **VI** получают *цис*-циклогександиол-1,2 (**XXXV**), содержащий примесь *транс*-изомера (**XXXVI**). Смесь 125 *мл* лед. $CH_3COOH$, 10 *мл* $(CH_2CO)_2O$ и 80 *мл* $CH_3COOAg$ кипятят 2 часа, прибавляют 45 *г* **II**, кипятят 10 час. и получают 1 *г* **VIII** и 22 *г* **VII** (т. кип. 110°/12 *мм*), при омылении давший **XXXVI**, содержащий примесь **XXXV.** Смесь 90 *г* **II**, 90 *г* безводн. $CH_3COONa$ и 200 *мл* обычной $CH_3COOH$ кипятят 25 час. и получают неизмененный **II** и 5 *г* **VIII**; при омылении дает **XV**, т. кип. 63—64°/12 *мм*; фенилуретан, т. пл. 107—108°. Смесь 460 *г* **II**, 400 *г* $CH_3COOK$ и 300 *мл* обычной $CH_3COOH$ кипятят 10 час. и получают 170 *г* **VIII**, 42 *г* неизмененного **II** и 10 *г* **VI** или **VII.** К смеси 20 *г* Mg и 100 *мл* эфира за 2 часа прибавляют 80 *г* **II** и получают только **I.** Смесь 205 *г* **IV** и 175 *г* $C_5H_5N$, перемешивая, прибавляют при 0° к 450 *г* $SOBr_2$ и получают **II**, выход 75%. Перемешивают смесь 400 *г* воды, 480 *г* льда, 92 *мл* $CH_3COOH$ и р-р 360 *г* N-бромсукцинимида (**XXXVII**) и 160 *мл* **I** и получают **IV**, т. кип. 94°/15 *мм*, $n^{20}D$ 1,515. Через р-р **V** в петр. эфире при ~20° при перемешивании и освещении УФ-светом пропускают сухой HBr (газ) и получают **III**, выход 80%, т. кип. 112°/15 *мм*, т. пл. 9—10°, $n^{20}D$ 1,552. Смесь 22 *г* **III**, 40 *г* $CH_3COOAg$ и 60 *мл* обычной $CH_3COOH$ кипятят 10 час. и получают **V** (выход 7 *г*, т. кип. 50°/15 *мм*) и 1 *г* **VIII.** Смесь 200 *г* **I**, 88 *г* **XXXVII** и 360 *мл* $CCl_4$ осторожно кипятят 20—30 мин. и получают **XXI**, выход 60—65 *г*, т. кип. 59—60°/16 *мм*, быстро чернеет на воздухе. Смесь 45 *г* **XXI** и 150 *мл* насыщ. при 0° водн. р-ра HBr кипятят, перемешивая, 1,5 часа и получают **XX**, выход 60%, т. кип. 110°/19 *мм*, $n^{20}D$ 1,5480. Смесь 105 *г* **XX**, 150 *г* $CH_3COOAg$ и 300 *мл* обычной $CH_3COOH$ кипятят 24 часа и получают неочищ. **XXIII**, выход 3 *г*, т. кип. 125—127°/16 *мм*, и 15 *г* смеси **VIII** и **XII.** Смесь 180 *г* **XX**, 180 *г* $CH_3COONa$ и 400 *мл* обычной $CH_3COOH$ кипятят 24 часа и получают 13 *г* смеси **VIII** и **XII** и 35 *г* неизмененного **XX.** Обрабатывают 80 *г* **XX** Mg, как было описано выше, Mg-производное подвергают действию $O_2$ и получают 14 *г* **I** и 20 *г* **XVI**, т. кип. 60—70°/12 *мм*; фенилуретан, т. пл. 80—80,5°. К р-ру Na-производного **XXII** в толуоле при 40° осторожно прибавляют 95 *г* **XX**, кипятят 7 час. и получают 30 *г* неизмененного **XX** и 35 *г* продукта р-ции, т. кип. 143—145°/12 *мм*, $n^{18}D$ 1,4670. К 75 *г* **IX** при охлаждении прибавляют насыщ. при 0° р-р HBr (газа) в 100 *мл* воды, нагревают 4 часа при 70—75°, оставляют на ~12 час. и выливают в 1 *л* воды. Из 6 таких опытов вымораживанием (до −40°) и перегонкой получают 155 *г* **X**, т. пл. 111—112°, 15 *г* **XI**, т. пл. 49—49,5°, и ЖХ, т. кип. 122—124°/27 *мм.* Аналогично обрабатывают 150 *г* **XIV** и получают 9,0 *г* **X**, 4 *г* неочищ. **XI** и 42 *г* ЖР, т. кип. 108—110°/17 *мм.* Из 50 *г* **X** и 125 *мл* обычной $CH_3COOH$ под действием 63 *г* $CH_3COOAg$, как описано выше, получают 10 *г* **XII** (выход 10 *г*, т. кип. 82—85°/38 *мм*; при омылении дает **XVI**) и 5 *г* **XIII**, т. пл. 102° (из сп.). Аналогично из 14 *г* **XI** получают 4,7 *г* **XII**, из 50 *г* ЖХ получают 8,5 *г* **XII** и 2,1 *г* **XIII**, а из 40 *г* ЖР получают 7,5 *г* смеси в-в (т. кип. 67—70°/14 *мм*), при омылении давших смесь **XV** и **XVI.** При обработке 65 *г* **XXI** р-ром 27 *г* **XXXVII** в 150 *мл* $CCl_4$ получают неочищ. 1,4-дибромциклогексен-2 (выход 35%, т-ра плавления непостоянна), действие на который $CH_3COOAg$ в $CH_3COOH$ приводит к **XIII.** При обработке $CH_3COOK$ из **VIII** получают **XV**, т. кип. 63—64°/12 *мм*; фенилуретан, т. пл. 107°; динитробензоат, выход 68%, т. пл. 120,5°. Дегидратируют **IX** 50%-ной $H_2SO_4$ и получают **XVI**, выход 12%, т. кип. 162—164°/760 *мм*, фенилуретан, т. пл. 80—80,5°; динитробензоат, т. пл. 100°. Смесь 100 *г* **I** и 265 *г* 40%-ного р-ра HBr в $CH_3COOH$ нагревают 1 час при 100° и получают **XVII**, выход 75%, т. кип. 46°/12 *мм*, $n^{20}D$ 1,489. Смесь 50 *г* **XVII**, 40 *г* $CH_3COOK$ и 30 *мл* обычной $CH_3COOH$ кипятят 10 час. и получают **I** (выход 24%) и неизмененный **XVII** (выход 46%). При аналогичной обработке **V** не изменяется. Смесь 200 *г* **XXI**, 140 *г* $CH_3COOK$ и 200 *мл* обычной $CH_3COOH$ осторожно кипятят 0,5 часа и получают **VIII**, выход 90%. Смесь 70 *г* циклогексадиена-1,3 и 110 *г* 65%-ной водн. HBr осторожно нагревают 1 час при 100°, нейтрализуют, органич. слой нагревают с 10%-ным р-ром NaOH для очистки от примеси **XXI** и получают **XVIII**, т. кип. 40°/12 *мм*, $n^{20}D$ 1,508. Как обычно из 30 *г* **XVIII**, 22 *г* $CH_3COOK$ и 50 *мл* $CH_3COOH$ получают 8 *г* **XII** и 4 *г* неизмененного **XVII.** К р-ру 60 *г* **XXI** в 200 *мл* $CCl_4$ за 7 час. при т-ре от —10 до —15° прибавляют р-р 60 *г* $Br_2$ в 60 *мл* $CCl_4$ и получают смесь **XXIV** и **XXV**, выход 94%, т. кип. 137—139°/11 *мм*, $n^{20}D$, 1,5945. Смесь 140 *г* ПТ, 140 *г* $CH_3COOK$ и 300 *мл* обычной $CH_3COOH$ кипятят 25 час. и получают небольшое кол-во неизмененного ПТ и **XXVI**, выход 39 *г*, т. кип. 108—110°/14 *мм*, $n^{20}D$ 1,5040; омыляется при 30° р-ром NaOH в **XXVII**, т. пл. 39,5—40°; фенилуретан, т. пл. 86,5—87°; динитробензоат, т. пл. 125—126°. Смесь 140 *г* ПТ, 240 *г* $CH_3COOAg$ и 250 *мл* обычной $CH_3COOH$ кипятят 32 часа и получают **XXVI** (15,7 *г*) и **XXXIV**, выход 1,5 *г*, т. пл. 125,5—126°. Р-р 1 ч. **VIII** в 2 ч. $CCl_4$ обрабатывают при 0° теоретич. кол-вом $Br_2$ и получают **XXVIII**, т. кип. 147°/15 *мм*, $n^{20}D$ 1,540. Смесь 200 *г* **XXVIII**, 155 *г* $CH_3COOK$ и 200 *мл* обычной $CH_3COOH$ кипятят 8 час. и получают неочищ. **XXVI** (15 *г*) и неочищ. **XXXI**, выход 8 *г*, т. кип. 128—130°/13 *мм*, $n^{20}D$ 1,462; при омылении 5%-ным р-ром NaOH дал *транс*-циклогексен-3-диол-1,2; *бис*-фенилуретан, т. пл. 215—216°. Гидрируют 22 *г* неочищ. **XXXI** над скелетным Ni-катализатором в присутствии 1 *г* $CaCO_3$ и получают 12 *г* **VII**. Перемешивают смесь 170 *г* **VIII**, 250 *г* воды, 290 *г* льда, 56 *г* $CH_3COOH$ и 220 *г* **XXXVII** и получают **XXIX**, выход 150 *г*, т. кип. 144°/12 *мм*, $n^{20}D$ 1,520. Дебромируют 30 *г* **XXIX** скелетным Ni-катализатором в присутствии 11 *г* $BaCO_3$ и получают моноацетат **XXX** (т. кип. 100—110°/12 *мм*), омыляющийся в **XXX**; бисфенилуретан, т. пл. 210—213°; дибензоат, т. пл. 126°. Обрабатывают **XXI** $Br_2$, как описано выше, осторожно отгоняют р-ритель, выдерживают остаток 2 дня и получают кристаллич. **XXV**, выход 60%, т. пл. 51°. Сообщение 31 см. РЖХим, 1956, 681.

А. Андреев

**34297. Изучение стереохимии цикланов. Сообщение 33. Исследование полибромциклогексанов (продолжение). Корнюбер, Рио** (Contribution à l'étude de la stéréochimie cyclanique (33e mémoire). Contribution à l'étude des polybromocyclohexanes (suite). Cornubert Raymond, Rio André), Bull. Soc. chim. France, 1955, № 1, 60—74 (франц.)

Описаны синтез и исследование конфигурации изомеров 1,2,4-трибромциклогексана (**I**), 1,2,3,4-тетрабромциклогексана (**II**,) 1,2,4,5-тетрабромциклогексана (**III**), 1,2,3,4,5-пентабромциклогексана (**IV**) и 1,2,3,4,5,6-гексабромциклогексана (**V**). Для определения конфигурации авторы применяли изученные в предыдущей работе р-ции полибромциклогексанов с $CH_3COOAg$ и $CH_3COOK$, а также с NaJ и NaOH, в последних двух случаях исследовали кинетику отщепления бромид-иона и путем сравнения с ранее изученными в-вами делали выводы о конфигурации. Присоединением теоретич. кол-ва Br

к 1-бромциклогексену-3 (75 *г* в 200 *мл* $CCl_4$, —10°) получен **I**, т. кип. 133°/12 *мм*, выход 80%. Продукт при стоянии кристаллизуется. Перекристаллизацией из $CH_3OH$ получены 2 изомера с т. п. 36° (**Iа**) и в качестве примеси — изомер с т. пл. 93° (**Iб**). **Iб** при нагревании > 200° дает равновесную смесь **Iа** и **Iб**. При взаимодействии **Iа** (60 *г*) с $CH_3COOK$ (60 *г*) в $CH_3COOH$ (100 *мл*, 6 час. кипячения) получена смесь неочищ. продуктов, среди которых авторы предполагают наличие 1(2),4—дибромциклогексена-1, ацетата 1(2)-бромциклогексен-1-ола-4 и диацетата циклогексен-1-диола-3,4. Присутствие последнего подтверждено гидрированием одной из фракций с Ni-Ренея, которое дает после омыления продукта *транс*-циклогександиол-1,2; дифенилуретан (ДФУ), т. пл. 195—198°. Изучена кинетика отщепления бромид-иона при взаимодействии **I** с NaJ (в р-ре ацетона, 70°) и с NaOH (в р-ре спирта 70°), приведены кривые. Продуктами взаимодействия **Iа** с NaOH являются 1-бром-2-этоксициклогексен-3 и 1,2-диэтоксициклогексен-3, что указывает на *транс*-конфигурацию атомов Br при $C_1$ и $C_2$ в **I**. **Iб** при взаимодействии с NaOH дает 1,4-дибромциклогексен-1, который затем частью превращается в 1-бром-4-этоксициклогексен-1, а частью с отщеплением HBr — в 1-бромциклогексадиен-1,3, последний при дальнейшем отщеплении HBr дает $C_6H_6$. Р-ция **Iб** с NaJ идет медленнее, чем такая же р-ция **Iа**. Указанные факты говорят за *цис*-конфигурацию Br при $C_1$ и $C_2$ в **Iб**. Конфигурация атома Br при $C_4$ не была определена. Присоединением теоретич. кол-ва Br к 1,4-дибромциклогексену-2 в р-ре $CCl_4$ (2—3 дня стояния при ~ 20° или 2 часа при 30—40°) получен **II**, т. пл. 145° (**IIа**). При проведении той же р-ции в $CHCl_3$ получен **II**, т. пл. 92° (**IIб**). Из продукта присоединения $Br_2$ к циклогексадиену-1,3 наряду с **IIа** и **IIб** выделен изомер (**IIв**) с т. пл. 156°. **IIа** при кратковременном нагревании до 200° переходит в **IIб**. **IIб** и **IIв** в тех же условиях не изменяются. **IIа** превращается в **IIб** при кипячении (150°) с бромбензолом или на холоду под действием $AlBr_3$, но не превращается при кипячении с $CH_3COOH$. **IIа** и **IIб** при кипячении с $CH_3COOK$ и $CH_3COOH$ образуют бромбензол, фенилацетат и, в качестве основного продукта, диацетат 4-бромциклогексен-3-диола-1,2, который после омыления дает соответствующий диол (ДФУ, т. пл. 202—203°). Гидрированием последнего над скелетным Ni в присутствии $CaCO_3$ получен *транс*-циклогександиол-1,2. На основании результатов р-ции авторы полагают, что **IIб** имеет конфигурацию *транс-транс-цис*. Относительно конфигурации **IIа** вопрос не решен, так как в условиях р-ции **IIа** превращается в **IIб**. С NaOH **IIа** реагирует довольно медленно, что согласуется в установленной для него ранее конфигурацией *транс-транс-транс* (Lund, Acta Chem. Scand., 1950, **4**, 1109; Reimschneider, Liebigs Ann. Chem., 1952, **576**, 94). **IIб** при р-ции с NaOH дает бромбензол, 1,4(3)-дибромциклогексадиен-1,3 и 1,4(3)-дибром-2-этоксициклогексен-3. Ход р-ции с NaJ одинаков для **IIа** и **IIб**. **IIв** при р-ции с NaOH дает 1,4-дибромциклогексадиен-1,3. Р-ция **IIв** с NaJ идет быстрее, чем у других изомеров. Для него предлагается конфигурация *цис-транс-цис*-(1*Э*, 2*П*, 3*П*, 4*Э*)-тетрабромциклогексана. При обработке циклогексадиена 1-,4 (**VI**), полученного дегидратацией хинита, $Br_2$ (0°, в р-ре 3 объемов $CCl_4$) получен изомер **III** (**IIIа**) с. т. пл. 190° (из бзл.). Кратковременным нагреванием при 200° **IIIа** частично превращается в изомер (**IIIб**) с. т. пл. >230° (из ацетона). Изучение кинетики взаимодействия **IIIб** с NaJ (приведены кривые) привело авторов к выводу, что атомы Br, стоящие у соседних атомов углерода, имеют *транс*-расположение (кривая для **IIIб** почти совпадает с кривой для *транс*-1,2-дибромциклогексана). При взаимодействии с NaOH **IIIб** также показывает сходство с *транс*-1,2-дибромциклогексаном. **IIIа** реагирует с NaJ быстрее, чем **IIIб**; р-ция с NaOH идет подобно р-ции **IIIб**. Авторы полагают, что все 4 атома Br в **IIIб** имеют экваториальное расположение, что соответствует структуре *транс-цис-транс*-1*Э*, 2*Э*, 4*Э*, 5*Э*-тетрабромциклогексана. **IIIа** придана структура *транс-транс-транс*-(1*Э*, 2*Э*, 4*П*, 5*П*)-тетрабромциклогексана. При взаимодействии с $CH_3COOK$ **IIIа** образует бромбензол и загрязненный бромсодержащими примесями триацетат циклогексен-2-триола-1,4,5. Последний при гидрировании с Ni-Ренея в присутствии $CaCO_3$ дает соответствующий насыщ. триацетат. **IV** получен следующим образом: при взаимодействии **VI** (68 *г* в 200 *мл* $CCl_4$, —10°, перемешивание) с $Br_2$ (136 *г*, прибавление по каплям) получены **IIIа** (50 *г*) и 1,2-дибромциклогексен-4 (**VII**); (140 *г*), т. кип. 110°/20 *мм*, $n^{20}D$ 1,575, т. пл. 37—38°; взаимодействием **VII** (50 *г* в 80 *мл* $CCl_4$) с N-бромсукцинимидом-4 (20 *г*) получен трибромциклогексен, т. кип. 135°/20 *мм*; последний при присоединении $Br_2$ дает **IV**, выход 50%, т. пл. 150° (из ацетона). При взаимодействии с $CH_3COOK$ **IV** дает дибромбензол, а при р-ции с $CH_3COOH$ — кроме того, бромбензол. **V** получен присоединением $Br_2$ (20 *мл*) к $C_6H_6$ (100 *мл*) в присутствии воды (300 *мл*) и эмульгатора, р-ция идет 4—5 дней при облучении Hg-лампой, водяном охлаждении и перемешивании. Экстракцией сырого продукта кипящим $CH_3OH$ получено небольшое кол-во в-ва с т. пл. 170° (из ацетона или бзл.), которое авторы считают новым изомером **V**. Основная масса продукта после перекристаллизации из ксилола имеет т. пл. 224—225° и является, по мнению автора, α-изомером **V** (по литературным данным, т. пл. 212°). Из маточного р-ра выделено небольшое кол-во β-изомера с т. разл. 250—260°. При взаимодействии α-**V** с $CH_3COOK$ и $CH_3COOH$ из продуктов р-ции выделены *п*-дибромбензол и 1,2,4-трибромбензол. $CH_3COOAg$ взаимодействует с α-**V** лишь в присутствии $(CH_3CO)_2O$, но продукты р-ции не идентифицированы. Изучение кинетики взаимодействия трех изомеров **V** с NaJ (приведены кривые) не привело к каким-либо выводам о конфигурации **V**. Р-ция с NaOH идет слишком быстро, поэтому изучена кинетика р-ции **V** (всех трех изомеров) с пиридином, пиперидином и KSCN (приведены кривые). Наиболее медленно реагирует с основаниями β-изомер, которому приписана структура с экваториальным расположением всех 6 атомов Br. Л. Беленький

**34298. Изучение стереохимии цикланов. Сообщение 34. О применимости правила Хасселя о преобладании экваториального замещения к производным циклогексана.** К о р н ю б е р (Contribution à l'étude de la stéréochimie cyclaunique (34e mémoire). Au sujet du principe de Hassel de la prééminence des substitutions équatoriales chez les dérivés cyclohexaniques. C o r n u b e r t R a y m o n d), Bull. Soc. chim. France, 1955, № 1, 75—79 (франц.)

Рассмотрение ряда предыдущих работ автора, а также некоторых других исследователей показывает, что производные циклогексана с экваториальным расположением заместителей более устойчивы, чем их изомеры с аксиальным расположением. Последние обладают повышенной реакционноспособностью и в определенных условиях могут изомеризоваться в производные с экваториальным расположением всех заместителей. Бо́льшая устойчивость изомеров с экваториальным расположением заместителей отмечена в случаях 1,3-, 1,2- и 1,4-диметилциклогексанов; 3,5-, 2,3- и 2,5-диметилциклогексанонов-1; 2-метил, 2,6-диметил-, 2,2,6-триметил-, 2,2,6,6-тетраметил-, 2,6-дибензил, 2,6-дипропил, 2-изопропил-4-изопропилциклогексанолов-1. Однако в некоторых случаях наблюдается и обратное превращение одной из экваториальных связей в аксиальную, что не соответствует правилу Хасселя (2,6-

диметил-, 2,6-дибензил-, 2,6-дипропилциклогексаноны-1, 1,2,3-трибром-, 1,2,3,4-тетрабром-, 1,2,4,5-тетрабром-, 1,2,4-трибромциклогексаны, инозит). Л. Беленький

34299. **Изучение стереохимии цикланов. Сообщение 35. Мягкие восстановители для получения некоторых стереоизомерных цикланолов. Корнюбер, Барро, Кормье, Дешарм, Эггерт** (Contribution à l'étude de la stéréochimie cyclanique (35-e mémoire), réducteurs doux pour la préparation de certains cyclanols stéréoisomères. Cornubert Raymond, Barraud Guy, Cormier Michel, Descharmes Maurice, Eggert Hans Gunther), Bull. Soc. chim. France, 1955, № 3, 400—407 (франц.)

На основании обзора работ (библ. 62 назв.) по вопросу о методах получения чистых стереоизомерных цикланолов восстановлением цикланонов, авторы приходят к выводам. 1) При действии Na в абс. спирте (А) образуются смеси, в которых обычно преобладает бис-экваториальное производное, тогда как Pt в уксусно-солянокислой среде (Б) дает преимущественно, а иногда исключительно экваториально-аксиальное (*ЭА*) производное. 2) Остальные восстановители дают смеси стереоизомеров, иногда приближающиеся к 50%-ным. *Транс*-2-бензилциклогексанол (*транс*-1) и *цис*-2 циклогексилциклогексанол (*цис*-II) образуются в преобладающих кол-вах при действии $LiAlH_4$. При действии *изо*-пропилата Al (ИА), $LiAlH_4$, $H_2$+ скелетный Ni(В) кол-во ЭА-изомера возрастает с увеличением пространственного затруднения CO-группы. ИА нельзя рассматривать как мягкий восстановитель, так как он может вызвать частичную инверсию стереоизомерного спирта. Определение кол-ва стереоизомерных компонентов в продукте восстановления проводится с помощью бинарной диаграммы плавкости кристаллич. производных спиртов [фенилуретанов (ФУ), 3,5-динитробензоатов (ДНБ)]. Восстановление 2-метилциклогексанона (**III**): 12 *г* **III**, ИА (из 2,7 *г* Al) и 12 *г* **III** дают фракции спирта; т. кип (а) 160—164°, 3 *г* и (б) 164—169°, 8 *г*; ФУ получено 13,3 *г*. На основании диаграммы плавкости ФУ выход *цис*-изомера 22%. 3) Изобутилат Al в тех же условиях дал 2 фракции спирта: т. кип. (а) 160—170°, 2 *г* и (б) 180—210°, 9 *г*. Из (а) получено 1,2 *г* ФУ, соответствующего *транс*-изомеру. Стереохимич. выход 99%. 4) *втор*-Бутилат Al дает спирт с выходом 33%. стереохимич. выход *транс*-формы 98%. 5) В: из 8 *г* **III** получено 7 *г* спирта. Фракционированием ФУ выделено 40% *цис*-изомера. Восстановление 2-аллилциклогексанона (**IV**): А дает спирт с т. кип. 96—98°/18 *мм*, $n^{26}D$ 1,4770, ФУ не кристаллизуется после 2 лет стояния; выход ДНБ 85%, т. пл. 70°. ИА: 13,8 *г* **IV**, 2,7 *г* Al дают спирт, из которого получено 4,5 *г* ДНБ. Фракционной кристаллизацией ДНБ из петр. эфира и исследованием диаграммы плавкости установлено образование 60% *транс*-изомера. Восстановление 2-фенилциклогексанона (**V**) (получен из $C_6H_5MgBr$ и 2-хлорциклогексанона, выход 74,5%, т. пл. 61°): А дает исключительно *транс*-форму. Из 5,8 *г* кетона получено 3,3 *г* спирта, т. пл. 57°, ФУ, т. пл. 138—139°. Б: даже наименее активная Pt дает только **II**. ИА: из 8 *г* **V** получено 7 *г* спирта. Содержание *цис*-формы 75%. В: 7 *г* **V**, 8—20 *г* катализатора, 4—13 дней, при атмосферном давлении дают 5,5 *г* спирта, т. кип. 138—142°, т. пл. 35—39° (из петр. эф.). ФУ содержит 85% *цис*-формы. Восстановение 2-циклогексилциклогексанона [очищен через семикарбазон (СК)]: А дает спирт, т. кип. 132°/12 *мм*. Из 4 *г* спирта получено 6,4 *г* ФУ, содержащего 6,1 *транс*-изомера. Б дает спирт. с т. кип. 132—134°/14 *мм*, т. пл. 58—60°, выход ФУ 96%, т. пл. ФУ 148°. 18 *г* кетона и ИА (из 2,7 *г* Al) дают продукт (18 *г*) с т. кип. 135—137°/10 *мм*, при стоянии медленно кристаллизуется. Выход ФУ 85%, т. пл. 145—148° (из сп.). Диаграмма плавкости ФУ дает содержание *транс*-формы 16%. В дает продукт, из которого ФУ получается с выходом 97%. Восстановление 2-бензилциклогексанона (**VI**): при получении бензилиденциклогексанона (**VII**) установлено, что конденсацию бензальдегида с циклогексаноном в присутствии 10%-ного NaOH надо проводить 4,5 дня при 40—50°. **VII** восстанавливают В. Кривая поглощения $H_2$ имеет излом ($1{,}05H_2$). Наилучший выход **VI** получается при прекращении восстановления в точке излома; т. кип. **VI** 152,5°/11 *мм*, т. пл. 29—30°, т. пл. СК **VI** 166—167°. Na + влажный эфир дают 25 *г* продукта с т. пл. 78—79° (из петр. эф.), ФУ, т. пл. 109—110°; ДНБ, т. пл. 135°. Б дает чистый *цис*-гексагидробензилциклогексанол (**VIII**). ИА дает смесь изомеров, из которой в чистом состоянии удается выделить только *транс*-изомер. В дает смесь изомеров, в которой преобладает *цис*-форма, т. пл. 33—37°, при нагревании с металлич. Na (200°, 10 час.) превращается в спирт с т. пл. 79°, последний в тех же условиях не претерпевает изменения. $LiAlH_4$: из 9 *г* кетона получают 8 *г* *транс*-изомера. 5,2 *г* $KBH_4$, 15 *г* кетона, 80 *мл* тетрагидрофурана дают смесь изомеров со значительным преобладанием *цис*-формы. Восстановление 2-гексагидробензилциклогексанона (**IX**): **IX** получают окислением **VIII** хромовой к-той, очищают через СК, т. пл. СК **VIII** 157—158°. Гидролизом СК получают **VIII**, т. кип. **VIII** 146—148°/10 *мм*. А дает *транс*-изомер с выходом 90%, т. кип. 145°/10 *мм*, т. пл. 58—60° (из петр. эф.); ФУ, т. пл. 105—106°. Б дает смесь изомеров, содержащую 40% *цис*-формы. Восстановление α бензилциклогексанона: Б дает чистый *цис*-**II**. Восстановление 2-(γ фенилпропил)-циклогексанона: действием Na во влажном эфире получают *транс*-изомер с выходом 90% (очистка через ДНБ). В дает смесь изомеров, содержащую 55%- *цис*-формы. $LiAlH_4$ дает смесь, в которой преобладает *транс*-форма. ИА: 11 *г* кетона дают 11 *г* спирта, из которого при —2° кристаллизуется 65% *транс*-формы. Е. Алексеева

34300. **Изучение стереохимии цикланов. Сообщение 36. Новый метод получения *цис*-изомеров некоторых 2-замещенных циклогексанолов. Анциани, Обри, Барро, Клодон, Корнюбер** (Contribution à l'étude de la stéréochimie cyclanique (36-e mémoire). Nouvelle méthode de préparation de certains isomères *cis* de cyclohexanols substitués en α par rapport à la fonction. Anziani Pierre, Aubry André, Barraud Guy, Claudon Marie-Madeleine, m-lle, Cornubert Raymond), Bull. Soc. chim. France, 1955, № 3, 408—412 (франц.)

Изучена р-ция восстановления замещ. циклогексанонов (**I**) алкил-магний галогенидами (RMgX). В качестве восстановителей применялись *втор*-$C_4H_9MgBr$ (А), *трет*-$C_4H_9MgCl$ (Б), *трет*-$C_5H_{11}MgCl$ (В), *трет*-$C_4H_9MgBr$ (Г). Установлено, что для α-замещ. **I** пространственное строение образовавшегося вторичного спирта зависит от строения R: А дает *цис*-изомер (стереохимич. выход 70—100%), Б, В, Г дают *транс*-изомер (стереохимич. выход 70—100%). С удалением метильной группы от карбонильной группы результат р-ции изменяется и 3-метилциклогексанон (**IIа**) независимо от пространственного строения R (А, Б, В) дает только *цис*-изомер (*ЭЭ*), тогда как 4-метилциклогексанон (**IIв**) с теми же восстановителями дает только *транс*-изомер (*ЭЭ*). Наилучшие результаты восстановления получаются, если его проводить при 36° и на 1 моль кетона брать 2 моля RMgX. Восстановление 2-метилциклогексанона (восстановитель, выход вторичного спирта в %, выход *цис*-формы в %, выход *транс*-формы в %): А, 27, 87, 13; Б, 37; 15, 85; В, 25, 14, 86; Г 26, 10, 90; — 2-Аллилциклогексанона: А, 20, 97, 3; Б, 20, 3, 97; Г, 20, 6,94;— 2-фенилциклогексанона; А, 26, 100; Б,—; 26, 30, 70; В 23, 30, 70; Г, 11, 25, 75; — 2-бензилциклогексанона: А,

— смесь изомеров; Б, 35, 0, 100; В и Г, 22, 0, 100; **IIа:** А, 35, 100; Б, 33, 100,0 Г, 37; 100,0 **IIв**: А, 40, 4, 96; Б, 50, 0, 100; Г, 48, 0, 100. Восстановление 3,5-диметилциклогексен-1-она: А дает вторичный спирт с выходом 32%, т. пл. динитробензоата 81—82°, Б дает эфир третичного спирта ($C_{24}H_{42}O$), т. кип. 87—89°/17 *мм*. Восстановление *цис*-3,5-диметилциклогексанона: А и Б дают вторичный спирт, идентичный с продуктом, образующимся при действии Na со спиртом, т. пл. фенилуретана 107—108°. Восстановление 3-метил-5-изопропилциклогексен-2-она-1 (получен по Кнёвенагелю с тем видоизменением, что весь пиперидин прибавляется сразу, после чего реакционную смесь выдерживают 24 часа при —15° и 24 часа при 0°) и 3-метил-5-изопропилциклогексанона во всех случаях приводит только к образованию соответствующих простых эфиров: $C_{28}H_{50}O$, т. кип. 119—121°/24 *мм*, и $C_{28}H_{54}O$, т. кип. 107—109°/20 *мм*. Е. Алексеева

34301. **Винилментиловый эфир. Михантьев Б. И., Тарасова А. В.,** Уч. зап. Марийск. гос. пед. ин-та, 1956, **10**, № 3, 121—122

Из ментола и $C_2H_2$ в автоклаве (начальное давл. 11,5 *ат*, т-ра 170°) синтезирован винилментиловый эфир, выход 73,86%, т. кип. 70—72°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,4580, $d_4^{20}$ 0,8727. Т. Италинская

34302. **Ультрафиолетовый спектр поглощения циклогексадиен-1,4-карбоновой-1 кислоты, промежуточного продукта при получении циклогексадиен-1,4-илметилкетона. Эмерман, Мейнуолд** (The ultraviolet absorption spectrum of 1,4-cyclohexadien-1-carboxylic acid, an intermediate in the preparation of 1,4-cyclohexadienyl methyl ketone. Emerman S. L., Meinwald J.), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 3, 375 (англ.)

Диеновой конденсацией бутадиена (**I**) и пропиоловой к-ты (**II**) получена циклогексадиен-1,4-карбоновая-1 к-та (**III**). При обработке **III** $CH_3Li$ получен циклогексадиен-1,4-илметилкетон (**IV**). Установлено, что **III** имеет $\lambda_{макс}$ 235 *мμ* (ε 2500), тогда как циклогексен-1-карбоновая-1 к-та характеризуется $\lambda_{макс}$ 212 *мμ* (ε 11000); сдвиг, следовательно, равен +23 *мμ*. Соответствующий сдвиг для **IV** и циклогексен-1-илметилкетона равен +13 *мμ*. Присоединением $Br_2$ к **III** получена *транс*-4,5-дибромциклогексен-1-карбоновая-1 к-та (**V**) с $\lambda_{макс}$ 212 *мμ* (ε 10000). Р-р 7,5 *г* **II** и 9,0 *г* **I** нагревали 39 час. в запаянной трубке при 54°; выход **III** 6 *г*, т. пл. 121—122° (после возгонки и перекристаллизации из гептана). 5,5 *г* **III** обрабатывали 2 *экв* $CH_3Li$ в эфире и получали **IV**, выход 2,1 *г*, т. кип. 71,5°/6 *мм*, $n^{20}D$ 1,5126. Присоединением $Br_2$ в $CCl_4$ к 0,1 *г* **III** получали **V**, выход 0,18 *г*, т. пл. 152—154° (из $CCl_4$). В. Антонов

34303. **Попытка бекмановской перегруппировки оксима 2,2-дифенилциклогептанона-1. Лайл, Филдинг, Кокиль, Рузо** (The attempted Beckmann rearrangement of 2,2-diphenyl-1-cycloheptanone oxime. Lyle Robert E., Fielding Herbert L., Cauquil Germaine, Rouzaud Jacques), J. Organ. Chem., 1955, **20**, № 5, 623—626 (англ.)

С целью получения производных азаоктанона строения $CON—HC(C_6H_5)_2(CH_2)_4CH_2$ или $NHCOC(C_6H_5)_2$-$(CH_2)_4CH_2$ изучалось поведение оксима 2,2-дифенилциклогептанона-1 (**I**) в условиях бекмановской перегруппировки (БП). Под действием $SOCl_2$ **I** не подвергается БП, а с разрывом цикла образуется нитрил 7,7-дифенилгептен-6-овой к-ты (**II**). Строение **II** доказано омылением в 7,7-дифенилгептен-6-овую к-ту (**III**), т. пл. 70,5—71,5° (из циклогексана), при окислении которой хромовой к-той получены бензофенон (**IV**) и адипиновая к-та (**V**), а также исследованием УФ-спектров **II** и **III**. При окислении **III** р-ром $KMnO_4$ получены **IV** и 6,7-диокси-7,7-дифенилгептен-6-овая к-та (**VI**), т. пл. 165—166° (из ацетона-петр. эф.); *n*-бромфенациловый эфир, т. пл. 164—165° (из бзл.), образующийся также при р-ции **III** с надуксусной к-той. **VI** при окислении $Pb(CH_3COO)_4$ дает **IV** и моноальдегид **V**. При попытке осуществить БП **I** действием HCl (газа) в лед. $CH_3COOH$ также получен **II**; при нагревании **I** с конц. $H_2SO_4$ никакой р-ции не происходит. Тот факт, что при нагревании **I** с к-той не происходит БП, несмотря на то, что **I** не является ни бициклич. ни *трет*-алкилфенилкетоном, объясняется, по-видимому, электронным и стерич. влиянием двух α-фенильных групп. Р-р 30 *мл* $SOCl_2$ в 25 *мл* $C_6H_6$ прибавляют к суспензии 30,0 *г* **I** в 250 *мл* $C_6H_6$, оставляют на 24 часа, получают **II**, выход 96,8%, т. пл. 59,0—59,5° (из сп.). HCl (газ) пропускают в суспензию **I** в 25 *мл* лед. $CH_3COOH$ до растворения **I**; кипятят 2 часа, выливают в 150 *мл* воды, смесь **I** и **II** извлекают эфиром; петр. эфиром из смеси извлекают **II**, выход 46%, т. пл. 59,5—61,5°. О. Охлобыстин

34304. **Синтетические исследования в ряду циклогептатриенона. Часть VI. Дальнейшее изучение реакций 3-окситропона. Джонсон, Тишлер** (Synthetic experiments in the cycloheptatrienone series. Part VI. Further reactions of 3-hydroxytropone. Johnson A. W., Tišler M.), J. Chem. Soc., 1955, June, 1841—1844 (англ.)

Показано, что вследствие согласованного влияния двух кислородных атомов в 3-окситропоне (**I**) наиболее предпочтительным для электрофильного замещения является положение 2. $J_2$ в лед. $CH_3COOH$ дает с **I** 2-йод-3-окситропон (**II**), т. пл. 163—164° (разл.; из сп.), который не образуется, однако, при действии на **I** $J_2$ в р-ре KJ или при попытке замены галоида в 2-бром-3-окситропоне (**III**). При действии на **I** $Cl_2$ на холоду в $CH_3COOH$ легко образуется 2-хлор-3-окситропон (**IV**), выход 88%, т. пл. 210—215° (разл.; из $CH_3OH$), и, побочно, дихлорпроизводное, являющееся, по-видимому, 2,2-дихлорциклогептадиен-4,6-дионом-1,3 (**V**), т. пл. 83° (из эф.-петр. эф.). Если хлорирование проводить в р-ре $CCl_4$ при 50°, то **V** образуется с выходом 56% (наряду с 23% **IV**). **IV** с $CH_2N_2$ дает 2-хлор-3-метокситропон (**VI**), т. возг. 100°/0,5 *мм*, т. пл. 100—101° (из эф.-петр. эф.). С незначительным выходом **V** образуется также при дальнейшем хлорировании **IV**; восстановление **V** $SnCl_2$ в $CH_3COOH$ приводит к **IV**, а при восстановлении **V** Zn в $CH_3COOH$ индивидуальных продуктов не выделено. Нитрование **I** охлажд. смесью $HNO_3$-$H_2SO_4$ приводит к 2-нитро-3-окситропону (**VII**), выход 56%, т. пл. 258—260° (разл.), а действие смеси $HNO_3$-$CH_3COOH$ на бромгидрат **I** приводит к **III**, тогда как свободный **I** в этих условиях не изменяется. При гидрировании над скелетным Ni в спирте **VII** восстанавливается в 2-амино-3-окситропон (**VIII**) (выход 82%, т. пл. 228° (разл.; из воды); сульфат, т. пл. 247° (разл.; из воды)), дающий при кипячении 1 час. с $(CH_3CO)_2O$ 2-метил-4-оксоциклогептаоксазол (**IX**). Разложение диазониевой соли, полученной из **VIII**, в условиях Зандмейера приводит к **IV**, что доказывает положение $NO_2$-группы в **VIII**. При азосочетании **VIII** с диазониевой солью, полученной из *n*-толуидина, образуется 2-*n*-толилазо-3-окситропон, т. пл. 154°, при гидрогенолизе которого не удалось вновь получить **VIII**. Присоединение малеинового ангидрида к **I** проходит только в жестких условиях (нагревание 6 час. в запаянной трубке при 100—120°); соответствующая дикарбоновая к-та, выделенная с 12%-ным выходом, является, по-видимому, экзоаддуктом, так как даже при ее повторной возгонке (170°/0,5 *мм*) не наблюдается

признаков образования лактона. Попытки замещения атомов галоида в **III** и **IV** на CN- или SH-группу оказались безуспешными. Не выделено индивидуальных продуктов при действии сульфаминовой к-ты, $NH_2OH$, $K_2S_2O_8$ и нитрозировании **I**. Приведены УФ- и ИК-спектры **II**, **IV—IX** и сульфата **VIII**. Часть V см. РЖХим, 1957, 22916. О. Охлобыстин

**34305. Синтез 3,5′-битрополонила. Нодзоэ, Икэми, Миян, Кикути** (Synthesis of 3,5′-bitropolonyl. Nozoe Tetsuo, Ikemi Toshiaki, Miyai Nobuyoshi, Kikuchi Yasuo), Proc. Japan Acad, 1956, 32, № 7, 476—479 (англ.)

3,5′-битрополонил (**I**) синтезирован азосочетанием диазониевой соли, полученной из 5-аминотрополона, с двумя или более молями трополона (**II**) в присутствии избытка $CH_3COONa$ в р-ре водн. диоксана; выделение $N_2$ заканчивалось через 25—30 час. при 50°; подкислением, извлечением осадка ацетоном и возгонкой получали **I**, т. пл. 225° (разл.); дибензоат, т. пл. 183°. Действием $CH_2N_2$ на **I** получен диметиловый эфир **I** (**III**), т. пл. 167—168°. При азосочетании **I** с диазониевой солью, полученной из *n*-толуидина, образуется оранжевый азокраситель с т. пл. 271° (разл.). **I** дает характерные для трополонов качественные р-ции. ИК-спектр **I** в основном сходен с ИК-спектром **III**. Дипольный момент **I** в диоксане 4,8—4,9 *D* при 25°. Кипячение **III** (10 час.) с $CH_3ONa$ в абс. $CH_3OH$ с последующим гидролизом приводит к 2,4′-дикарбоксибифенилу (**IV**), т. пл. 264,5—265,5°; диметиловый эфир (**V**), т. пл. 83°. Строение **IV** и **V** доказано сравнением с заведомыми образцами и спектральным анализом. При обработке **III** жидким $NH_3$ образуется 2,2′-диамино-5,7′-битропонил (**VI**), т. пл. 130°. Омыление **VI** приводит к **I**. Приведены кривые УФ-спектров **I**, **IV** и **VI** и кривая ИК-спектра **I**. В. Антонов

**34306. Синтез соединений в ряду циклооктана. Гуань Син-я** (八碳環化合物的化學. 關興亞),化學通報, Хуасюэ тунбао, 1956, № 11, 17—25, 72 (кит.)

Обзор. Библ. 20 назв.

**34307. О *цис*, *транс*-стереоизомерии додекадиен-3,5-она-2 и 4-Δ′-циклогексенилбутен-3-она-2. Зурбер, Тёйс, Коломби, Шинц** (Über die *cis*, *trans*-Stereoisomerie bei Dodecadien-(3,5)-on-(2) und 4-Δ′-Cyclohexenyl-buten-(3)-on-(2). Surber W., Theus V., Colombi L., Schinz H.), Helv. chim. acta, 1956, 39, № 5, 1299—1311 (нем.; рез. англ.)

Изучена *цис*, *транс*-изомерия некоторых α, β- и γ, δ-ненасыщ. метилкетонов: додекадиен-3-*транс*, 5-*транс*-она-2 (**I**), додекадиен-3-*цис*, 5-*транс*-она-2 (**II**), 4-Δ′-циклогексенилбутен-3-*транс*-она-2 (**III**) и 4-Δ′-циклогексенилбутен-3-*цис*-она-2 (**IV**). При окислении *транс*-нонен-2-ола-1 (**V**) по Оппенауэру происходило образование **I** путем окисления **V** в *транс*-ноненъ-2-аль (**VI**) и последующей конденсации **VI** с ацетоном. **I** получен также непосредственной конденсацией **VI** с ацетоном под влиянием разб. р-ра NaOH, причем **VI** был приготовлен окислением **V** $CrO_3$, окислительным расщеплением рицинолеиновой к-ты (Scanlan J. T., Swern D., J. Amer. Chem. Soc., 1940, 62, 2309) и конденсацией энантового альдегида (**VII**) с винилэтиловым эфиром (**VIII**) с последующим гидролизом образующегося циклич. ацеталя. Взаимодействие бромистого пропаргила (**IX**) с **VII** привело к децин-1-олу-4 (**X**), переведенному затем в тозилат **X** (**XI**), который далее превращен в децен-3-ин-1 (**XII**). Из Mg-органич. соединения **XII** получен додецен-5-ин-3-он-2 (**XIII**), очищ. через семикарбазон. Избирательное гидрирование **XIII** привело к смеси в-в, содержащей, судя по ИК-спектру, **I**, **II**, **XIII**, продукт полного гидрирования и циклич. окиси (**XIV** и **XV**), образовавшиеся путем циклизации **II**. Фракция с т. кип. 78—79°/0,4 *мм*, вероятно, состояла, главным образом, из **II** и в отличие от других фракций образовывала семикарбазидосемикарбазон. При конденсации Δ′-циклогексенальдегида (**XVI**) с ацетоном синтезирован **III**. Конденсацией Mg-органич. соединения, полученного из этинил-Δ′-циклогексена (**XVII**), с $(CH_3CO)_2O$ был приготовлен 4-Δ′-циклогексенилбутин-3-он-2 (**XVIII**), избирательное гидрирование которого над $Pd/CaCO_3$ привело к смеси в-в, состоящей, судя по ИК-спектру, из **III**, **XVIII**, продукта полного гидрирования и циклич. окисей (**XIX** и **XX**), образовавшихся путем циклизации **IV**. Присутствие **IV** не обнаружено. Таким образом, наличие γ,δ-двойной связи настолько увеличивает

XIV $R = CH_3, R' = C_6H_{13}$; XV $R = C_6H_{13}, R' = CH_3$; XIX; XX

лабильность *цис*-изомеров α, β-непредельных метилкетонов, что получение их становится невозможным. Смесь 14,2 *г* **V**, 18 *г* (*изо*-$C_3H_7O)_3Al$, 260 *мл* абс. ацетона и 250 *мл* абс. $C_6H_6$ кипятят 60 час., получают **I**, выход 14,8 *г*, т. кип. 81°/0,01 *мм*, $n^{20}D$ 1,5046, $d_4^{18}$ 0,8696 (очищен посредством реактива Жирара «Р»); 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 124—124,5° (из хлф.); семикарбазон (СК), т. пл. 128,5—130° (из $CH_3OH$); фенилсемикарбазон (ФСК), т. пл. 113° (из водн. $CH_3OH$). При перемешивании осторожно сливают вместе р-р 0,5 *г* $BF_3$ в 100 *мл* абс. эфира и смесь 0,75 моля **VII** и 0,25 моля **VIII**, перемешивают 2 часа при ~ 20° и по каплям прибавляют к 200 *мл* кипящей 30%-ной $H_2SO_4$, в дистиллате получают **VI**, выход 53%, т. кип. 90°/11 *мм*, $n^{20}D$ 1,4528, $d_4^{20}$ 0,8472; ДНФГ, т. пл. 126—126,5°; СК, т. пл. 164,5° (из $CH_3OH$); ФСК, т. пл. 100,5—101° (из $CH_3OH$). К 20,4 *г* обработанного HCl Zn прибавляют р-р 37,2 *г* **IX** и 35,8 *г* **VII** в 80 *мл* абс. эфира, кипятят 0,5 часа, подкисляют 20%-ной $CH_3COOH$, экстрагируют и получают **X**, выход 46%, т. кип. 97°/11 *мм*, $n^{20}D$ 1,4489, $d_4^{20}$ 0,8654; аллофанат, т. пл. 108° (из $CH_3OH$). К суспензии 93,5 *г* *n*-толуолсульфохлорида в 45 *г* $C_5H_5N$ за 1 час прибавляют 66,7 *г* **X** (т-ра не выше 25°), выдерживают 48 час., обрабатывают водой, экстрагируют и получают **XI**; выход 88%, неперегоняющееся масло. 117 *г* **XI** в 3 приема обрабатывают р-ром 28 *г* KOH в 100 *мл* $CH_3OH$, содержащего 100 *мг* «типола» (смесь натрийалкилсульфонатов), р-ритель отгоняют, к остатку прибавляют воду, экстрагируют и получают **XII**, выход 81%, т. кип. 57—58°/11 *мм*, $n^{20}D$ 1,4508, $d_4^{20}$ 0,7822. Р-р $C_2H_5MgBr$ (из 6,2 *г* Mg, 27,4 *г* $C_2H_5Br$ и 40 *мл* эфира) смешивают с 33,55 *г* **XII**, кипятят 1 час, при —60° прибавляют к р-ру 36 *г* $(CH_3CO)_2O$ в 80 *мл* эфира, перемешивают еще 3 часа, выдерживают ~ 12 час. при ~ 20°, разлагают конц р-ром $NH_4Cl$ и получают **XIII**, выход 51%. Для очистки **XIII** переводят в семикарбазон, выход 52%; т. пл. 82—84° (из $CH_3OH$ и из эф.-петр. эф.), из которого при разложении щавелевой к-той получают чистый **XIII**, выход 66%, т. кип. 83—84°/0,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4849, $d_4^{20}$ 0,8692. Р-р 1,84 *г* **XIII** в 15 *мл* гексана гидрируют в темноте над 1,0 *г* 5%-ного $Pd/CaCO_3$ до поглощения 1 моля $H_2$ и получают смесь продуктов, из которой перегонкой выделяют фракцию с т. кип. 78—79°/0,4 *мм*, выход 0,35 *г*, $n^{20}D$ 1,4685, $d_4^{20}$ 0,8551; семикарбазидосемикарбазон, т. пл. 156° (из водн. $CH_3OH$). Конденсируют 19,7 *г* **XVI** (т. кип. 60—61°/11 *мм*, $n^{19}D$ 1,4929, $d_4^{19}$ 0,9678; ДНФГ, т. пл. 212—213°) с ацетоном в присутствии 3%-ного водн. р-ра NaOH и получают **III**, выход 38%, т. кип. 122,5°/11 *мм*, $n^{19}D$ 1,5490, $d_4^{19}$ 0,9935; ДНФГ, т. пл. 194—195° (из хлф.-$CH_3OH$); ФСК, т. пл. 198° (из сп.). Конденсируют 41,4 *г* **XVII** с $(CH_3CO)_2O$ (Heilbron и др., J. Chem. Soc., 1949, 287) и получают **XVIII**, выход 14,8 *г*, т. кип. 110—111°/11 *мм*, $n^{21}D$ 1,5300,

$d_4^{21}$ 0,9701. Приведены УФ- и ИК-спектры **I, III, XIII** и продуктов гидрирования **XIII и XVIII**, УФ-спектр **XV** и ИК-спектр **XII**. В. Андреев

**34308. Циклогексадека-1,3,9,11-тетраин — циклический тетраацетилен. Зондхеймер, Амиэл** (Cyclohexadeca-1,3,9,11-tetrayne, a cyslic tetra-acetylene. Sondheimer Franz, Amiel Yaacov), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78,** № 16, 4178—4179 (англ.)

При встряхивании водн. р-ра октадиина-1,7 (**I**) в присутствии $Cu_2Cl_2$ и $NH_4Cl$ при 20° происходит окислительная конденсация с образованием гексадекатетраина-1,7,9,15 (**II**), т. пл. 21—22°, т. кип. 119—120°/0,1 *мм*, $n^{23}D$ 1,5205. При пропускании воздуха в водно-спиртовой р-р **I** при 55° образуются **II**, выход ~40%, дотриаконтаоктаин-1,7,9,15,17,23,25,31 (**III**), выход ~ 20%, т. пл. 92—93°, и циклогексадекатетраин-1,3,9,11 (**IV**), выход ~ 10%, т. пл. 158—160° (разл.). Строение **II** и **III** доказано гидрированием до гексадекана и соответственно до дотриаконтана. Строение **IV** подтверждено ИК-спектром, отсутствием осадка при действии на **IV** спирт. р-ра $AgNO_3$, гидрированием до циклогексадекана (**V**) и сравнением **V** с заведомым образцом. Образование **IV** происходит непосредственно из 2 молекул **I**, а не при циклизации **II**, которая приводит к **III** и не приводит к **IV**. Приведены УФ-спектры **II, III** и **IV**. В. Антонов

**34309. Исследование в области стереохимии циклических соединений. Сообщение 12. Стереохимия лактонов $\Delta^4$-окталин-1,2-дикарбоновых кислот. Назаров И. Н., Кучеров В. Ф., Андреев В. М.,** Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1956, № 8, 951—959

Изучена лактонизация изомерных $\Delta^4$-окталиндикарбоновых-1,2 к-т. 2,7 *г* *син-цис*-$\Delta^4$-окталиндикарбоновой-1,2 к-ты (**I**) обработкой (1 час, 60°) р-ром сухого HCl (газ) в лед. $CH_3COOH$ переводят в 2,2 *г* 1,9-лактодекалинкарбоновой-2 к-ты (**II**), т. пл. 175—176° (из водн. ацетона); фенациловый эфир, т. пл. 132—133° (из водн. сп.). Аналогичная лактонизация 2-монометилового эфира **I** приводит к метиловому эфиру **II**, т. пл. 87—88° (из эф.), который не изомеризуется под влиянием $CH_3ONa$. 1-монометиловый эфир **I** (7,5 *г*) в условиях лактонизации **I** нацело изомеризуется в 1-монометиловый эфир *цис*-$\Delta^9$-окталиндикарбоновой-1,2 к-ты (**III**, к-та), выход 5,4 *г*, т. пл. 116—117° (из эф.-петр. эф.), откуда следует, что в лактонизации участвует только СООН-групп у $C_1$. **III** имеет т. пл. 195—196° (из ацетона); диметиловый эфир **III**, т. кип. 128—129°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,4992, $d_4^{20}$ 1,1396; дифенациловый эфир **III**, т. пл. 98—99° (из 85%-ного сп.); ангидрид **III**, т. пл. 57—58° (из петр. эф.). *Син-транс*-$\Delta^4$-окталиндикарбоновая-1,2 к-та лактонизуется с трудом в 1,9-лактодекалинкарбоновую-2 к-ту (**IV**), выход ~ 40%, т. пл. 170—171° (из воды с небольшим кол-вом ацетона); фенациловый эфир **IV**, т. пл. 127—128° (из водн. сп.); метиловый эфир **IV**, т. пл. 98—99° (из петр. эф.), изомеризуется под влиянием $CH_3ONa$ в абс. $CH_3OH$ в **II**. Наличие γ-лактонного цикла в **II** и **IV** подтверждено ИК-спектрами. В условиях лактонизации **I** *анти-цис*-$\Delta^4$-окталиндикарбоновая-1,2 к-та (**V**) дает смесь (1 : 1) *анти-цис*-2,9-лактодекалинкарбоновой-1 к-ты (**VI**), т. пл. 195—196° (из ацетона-эф.), и *транс-анти-цис*-9-хлордекалинкарбоновой-1,2 к-ты (**VII**), т. пл. 165—166° (разл.; из эф.-петр. эф.); фенациловый эфир **VI**, т. пл. 85—86° (из 70%-ного сп.); метиловый эфир **VI**, т. пл. 85—86° (из эф.), не изомеризуется под влиянием $CH_3ONa$. При лактонизации 1,5 *г* 2-монометилового эфира **V** получают 0,7 *г* **VI**. Кипячением (30 мин.) с водой 0,4 *г* **VII** переводят в 0,2 *г* **VI**. Кипячением (10 мин.) с 5%-ным водн. р-ром NaOH из 0,6 *г* **VII** приготовляют 0,3 *г* **III**. Эти превращения указывают на то, что в лактонизации **V** участвует аксиальная СООН-группа у $C_2$ с образованием δ-лактонного цикла, подтвержденного также ИК-спектром. 2 *г* 1-монометилового эфира **V** в условиях лактонизации **I** дают смесь, из которой после кипячения с 20%-ным водн. р-ром KOH выделяют 0,8 *г* **III**. *Анти-транс*-$\Delta^4$-окталиндикарбоновая-1,2 к-та не способна к лактонизации. Сообщение 11 см. РЖХим, 1957, 30540. Г. Сегаль

**34310. Исследование в области стереохимии циклических соединений. Сообщение 13. Синтез и стереохимия изомерных декалин-1,2-дикарбоновых кислот. Назаров И. Н., Кучеров В. Ф., Андреев В. М.,** Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1956, № 9, 1091—1101

В дополнение к двум известным ранее декалиндикарбоновым-2,2 к-там (РЖХим, 1957, 30539) получены еще 4 изомера (из 8 теоретически возможных). Изомеризация 2 *г* 2-монометилового эфира *цис-син-цис*-декалиндикарбоновой-1,2 к-ты (**I**, к-та) с помощью $CH_3ONa$ в $CH_3OH$ (кипячение 15 час.) с последующим омылением приводит к *цис-син-транс*-декалиндикарбоновой-1,2 к-те (**II**), выход 1,75 *г*, т. пл. 217—218° (разл.; из ацетона); дифенациловый эфир **II**, т. пл. 98—99° (из сп.); ангидрид **II**, т. пл. 75—76° (из петр. эф.); диметиловый эфир **II**, т. пл. 72—73° (из петр. эф.). Аналогично 1-монометиловый эфир **I** или диметиловый эфир **II** превращают в *цис-анти-транс*-декалиндикарбоновую-1,2 к-ту (**III**), т. пл. 202—203° (из 25%-ного водн. ацетона); ангидрид **III**, т. пл. 137—138° (из бзл.-эф., 1 : 2); диметиловый эфир **III**, т. пл. 43—44° (из петр. эф.). **III** получают также изомеризацией диметилового эфира **I** (**IV**). Аналогично 2-монометиловый эфир *транс-анти-цис*-декалиндикарбоновой-1 (*Э*), 2 (*А*) к-ты (**V**, к-та) дает *транс-анти-транс*-декалиндикарбоновую-1 (*Э*), 2 (*Э*) к-ту (**VI**), т. пл. 199—200° (из 25%-ного водн. ацетона); ангидрид **VI**, т. пл. 114—115° (из эф.-петр. эф.); диметиловый эфир **VI**, т. пл. 54—55° (из петр. эф.). 2-метиловый эфир **V** не изомеризуется под влиянием $CH_3ONa$. При нагревании (245—255°, 1 час; 275°, 10 мин; ток $N_2$) ангидрид **I** (17,4 *г*) изомеризуется в ангидрид *цис-анти-цис*-декалиндикарбоновой-1,2 к-ты (**VII**, к-та), выход 13,2 *г*, т. пл. 59—60° (из эф.-петр. эф., 1 : 5). **VII** имеет т. пл. 197—198° (из 70%-ного ацетона); диметиловый эфир **VII** (**VIII**), т. кип. 131—132°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,4874, $d_4^{20}$ 1,1241. Частичное омыление 4,6 *г* **VIII** метанольным р-ром KOH (1 моль, кипячение 2 часа) приводит к 2,2 *г* 2-монометилового эфира **VII**, т. пл. 95—96° (из эф.-петр. эф.), который изомеризуется под влиянием $CH_3ONa$ в **II**. Кипячением (1 час) 5,5 *г* ангидрида **VII** в абс. $CH_3OH$ синтезируют 4,8 *г* 1-монометилового эфира **VII** (**IX**), т. пл. 92—93° (из эф.-петр. эф., 1 : 3). **VIII** и **IX** изомеризуется при действии $CH_3ONa$ в **III**. Строение **IX** подтверждено превращением его (3 *г*) по р-ции Арндта — Эйстерта в соответствующий диметиловый эфир 2-карбоксидекалил-1-уксусной к-ты (**X**, к-та), выход 2,4 *г*, т. кип. 155—156°/4 *мм*, $n^{20}D$ 1,4860. **X** имеет т. пл. 180—182° (из 50%-ного ацетона). При дегидрировании (16 час., 360—370°) в среде $C_6H_6$ над 10%-ным Pd/C в атмосфере $N_2$ **X** дает α-метилнафталин; пикрат, т. пл. 137—138°. Гидрирование *син-транс*-$\Delta^4$-окталиндикарбоновой-1,2 к-ты (2,2 *г*) над Pt в $CH_3OH$ происходит избирательно с образованием 2,1 *г* **II**, при гидрировании же *анти-транс*-$\Delta^4$-окталиндикарбоново 1,2 к-ты (2,5 *г*) получают смесь, из которой выделяют только 0,9 *г* **III**. В ряду *цис*-декалина термически наиболее устойчивой (250°) является **VII**, в которую превращаются **I, II** и **III**. Напротив, при изомеризации с $CH_3ONa$ наиболее устойчива **III**, в которую превращаются все остальные изомеры. При 250—255° (45 мин., ток $N_2$) **VI** изомеризуется в **V**, т. пл. 151—153°. Частичное омыление 11,6 *г* **IV** 1 молем KOH в водн. $CH_3OH$ (кипячение 2 час.) приводит с одновременной изомеризацией к 1-монометиловому **III** (**XI**), выход 4,2 *г*, т. пл. 165—166° (из ацетона). Аналогично диме-

тиловый эфир **V** (8 *г*) дает 1-монометиловый эфир **VI** (**XII**), выход 2,1 *г*, т. пл. 124—125° (из эф.-петр. эф., 1:1). По Арндту — Эйстерту 3,1 *г* **XI** дают 2,9 *г* диметилового эфира *цис-анти-транс*-1-карбоксидекалил-1-уксусной к-ты (**XIII**, к-та), т. кип. 145—146°/3 *мм*, $n^{23}D$ 1,4836. Аналогично 2 *г* **XII** превращают в 1,6 *г* диметилового эфира *транс-анти-транс*-1-карбоксидекалил-2-уксусной к-ты (**XIV**, к-та), т. кип. 148—150°/3 *мм*, $n^{20}D$ 1,4814. Омылением получают соответственно **XIII**, т. пл. 198—199° (из 50%-ного ацетона), и **XIV**, т. пл. 218—220° (из 50%-ного ацетона). При дегидрировании **XII** и **XIII** дают β-метилнафталин. Г. Сегаль

**34311. Исследование в области стереохимии циклических соединений. Сообщение 14. Конденсация 1-α-ацетоксивинил-$\Delta^1$-циклогексена с метилакрилатом. Назаров И. Н., Кучеров В. Ф., Сегаль Г. М.,** Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1956, № 10, 1215—1220

При диеновой конденсации 1-α-ацетоксивинил-$\Delta^1$-циклогексена (**I**) с метилакрилатом (**II**) образуется смесь *экзо*-(**III**) и *эндо*-аддукта (**IV**). При низких т-рах главным продуктом является **III**, при повышении т-ры выход **III** падает за счет возрастания выхода **IV**, что противоречит правилу Альдера. Смесь 28 *г* **I** и 13,8 *г* **II** в 60 *мл* абс. $C_6H_6$ кипятят (20 час.) в присутствии пирогаллола. Получают смесь **III** и **IV**, выход 57,4%, т. кип. 130—132,5°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,4910, $d_4^{20}$ 1,1050. При 110° (15 час.) выход смеси 80%; при 175—180° (6 час.) выход 65%; при 20° (65 дней) выход 24%. Смесь **III** и **IV** кипятят с 20% водн. КОН; выделяют *транс-анти*-4-кетодекалинкарбоновую-1 к-ту **V**), т. пл. 155—156° (из эф.-петр. эф.). При обработке маточного р-ра $CH_2N_2$ выпадает метиловый эфир *транс-син*-4-кетодекалинкарбоновой-1 к-ты (**VI**), т. пл. 91—92° (из петр. эф.). Выход **V** и **VI** (указаны т-ра диенового синтеза в °С, выходы в %): 20, 62, 6; 80, 46, 22; 100, 43, 23; 180, 37, 24. Амид **V**, т. пл. 201—202° (из сп.). Метиловый эфир **V** (**VII**), т. пл. 66—68° (из петр. эф.), дает семикарбазон с т. пл. 225—226° (из $CH_3OH$). Семикарбазон **VI**, т. пл. 222—223° (из $CH_3OH$). **VI** в отличие от **VII** частично изомеризуется при т-рах > 250° и при омылении КОН. Строение **V** и **VI** доказано восстановлением по Клемменсену в известную *транс-анти*-декалинкарбоновую-1 к-ту, т. пл. 87—88° (из петр. эф.); амид, т. пл. 222—223°; и в *транс-син*-декалинкарбоновую-1 к-ту (**VIII**), т. пл. 126—127° (из эф.-петр. эф.). Амид **VIII**, т. пл. 192—193°. По р-ции Шмидта (с $NaN_3$) **VIII** превращают в известный *транс-син*-декалил-1-амин; ацетильное производное, т. пл. 129—130° (из петр. эф.-эф.); бензоильное производное, т. пл. 110—111° (из петр. эф.). Г. Сегаль

**34312. Синтез противоглистных препаратов. Сообщение III. Розенмунд, Гутшмидт** (Synthesen in der Reihe der Anthelmintika. III. Mitteilung. Rosenmund Karl W., Gutschmidt Joachim), Arch. Pharmazie, 1955, 288/60, № 1, 6—11 (нем.)

Синтезированы предельные и непредельные γ-лактоны ряда α-тетралона (**I**). Конденсацией α-тетралона с диэтиловым эфиром мезоксалевой к-ты (**II**) получен диэтиловый эфир α-тетралон-β-тартроновой к-ты (**III**); полученная гидролизом **III** α-тетралон-β-тартроновая к-та (**IV**) при нагревании отщепляет воду и $CO_2$, превращаясь в α-тетралон-β-акриловую к-ту (**V**). Гидрированием **V** (с присоединением 2 молей $H_2$) получена α-тетралол-β-уксусная к-та (**VI**), которая превращена в соответствующий лактон (**VII**). **VII** получен также другим путем: декарбоксилированием **IV** и превращением полученной α-тетралон-β-гликолевой к-ты (**VIII**) в этиловый эфир α-тетралон-β-акриловой к-ты (**IX**), восстановление которой и последующий гидролиз приводит к **VII**. Лактон α-тетралол-β-гликолевой к-ты (**X**) получен восстановлением **III** до диэтилового эфира α-тетралол-β-тартроновой к-ты (**XI**) с последующим гидролизом, декарбоксилированием и лактонизацией. Лактон α-дигидронафтол-β-уксусной к-ты (**XII**) синтезирован нагреванием α-тетралон-β-уксусной к-ты (**XIII**) с $(CH_3CO)_2O$. Конденсацией **I** с этиловым эфиром пировиноградной к-ты (**XIV**) получен этиловый эфир α-тетралон-β,α′-молочной к-ты (**XV**), который восстанавливался в этиловый эфир α-тетралол-β,α′-молочной к-ты (**XVI**); последний при перегонке превращался в лактон этой к-ты (**XVII**) и выделен в виде стереоизомерных форм. При нагревании **XVII** с HCl образуется α-тетралон-β,α′-пропионовая к-та (**XVIII**), которая получена также из α-тетралол-β,α′-молочной к-ты (**XIX**); восстановлением **XVIII** получен лактон α-тетралол-β,α′-пропионовой к-ты (**XX**). При нагревании **XVIII** с $(CH_3CO)_2O$ образуется двойной ангидрид енольной формы α-тетралон-β,α′-пропионовой к-ты (**XXI**). **XXI** получен также конденсацией **I** с пировиноградной к-той (**XXII**); гидролиз **XXI**

CH(CH₃)–CO–O
O–CO–CH(CH₃)
XXI

приводит к исходной **XVIII**. При нагревании (8 час.) 15 *г* **I** и 10 *г* **II** получен **III**, т. кип. 182—183°/0,4 *мм*, т. пл. 54° (из лигр.). При обработке 6 *г* **III** спирт. р-ром 2 *г* КОН получена **IV**, т. пл. 71° (из воды). Нагреванием **IV** до 110°, а после окончания выделения $CO_2$ до 160°, получена **V**, т. пл. 84° (из этилацетата). Гидрирование спирт. р-ра **V** над $Pd/BaSO_4$ привело к **VI**, т. пл. 134° (из бзл.), нагреванием которой с разб. HCl получен **VII**, т. кип. 135°/0,3 *мм*, т. пл. 106,5°. 1,2 *г* **IV** нагревали при 85—95° до прекращения выделения $CO_2$; спирт. р-р **VIII** насыщался HCl с добавлением $ZnCl_2$ и после 12 час. стояния выделен **IX**, т. кип. 180—196°/12 *мм*, т. пл. 103—104° (из лигр.). Восстановление р-ра 3,5 *г* **III** в 60 *мл* спирта и $CH_3COOH$ с помощью 100 *г* амальгамы Na привело к **XI**, т. пл. 137° (из лигр.); щел. гидролизом **XI** получена α-тетралол-β-тартроновая к-та (**XXIII**), т. пл. 177—180° (разл.). Нагревание **XXIII** до 140° и последующее кипячение с 2 н. HCl привело к **X**, т. кип. 165—167°/0,1 *мм*, т. пл. 142,5°. Гидрированием спирт. р-ра **V** над $Pd/BaSO_4$ (с присоединением 1 моля $H_2$) получена **XIII**; т. пл. 109° (из эф.). 2,3 *г* **XIII** нагревали 3 часа с 1,2 *г* $(CH_3CO)_2O$, получали **XII**, т. пл. 105° (из лигр.). Нагреванием 45 *г* **I** с 27 *г* **XIV** при 135—145° (15 час.) получено 10,5 *г* **XV**, т. кип. 160—190°/2,5—4 *мм*. Восстановлением р-ра 31 *г* **XV** в 180 *мл* спирта и $CH_3COOH$ с помощью 900 *г* амальгамы Na получен **XVI**, т. кип. 200—235°/4,5—6 *мм*, и **XVII**, т. пл. 174° (из водн. сп.). При 24-час. стоянии 3 *г* **XVI** со спирт. р-ром КОН образуется смесь **XVI** и **XVII**, т. пл. 184° (из воды). При нагревании (2 часа) 0,3 *г* **XIX** с 2 *мл* HCl получена **XVIII**, т. пл. 133°. **XVIII** с т. пл. 135° (из водн. сп.) получена при нагревании 3,5 *г* **XVII** с 30 *мл* 2 н. HCl. Гидрированием **XVIII** в $CH_3COOH$ над $Pd/BaSO_4$ получен **XX**, т. пл. 98° (из лигр.). При нагревании (2 часа) 0,5 *г* **XVIII** с 5 каплями $(CH_3CO)_2O$ образуется **XXI**, т. пл. 257° (из лед. $CH_3COOH$). Нагревание (8 час.) 15 *г* **I** с 12 *г* **XXII** привело к получению 6 *г* **XXI**, т. пл. 257°. Сообщение II см. РЖХим, 1955, 45830. Н. Шушерина

**34313. Бутадиены и родственные им соединения. Часть III. Дальнейшее изучение условий, приводящих к образованию 1,1,4,4-тетраарилбутадиенов-1,3. Тадрос, Сакла, Ахух** (Butadienes and related compounds. Part III. Further study of the factors bearing on the formation of 1:1:4:4-tetra-arylbuta-

1:3-dienes. Tadros Wadie, Sakla Alfy Badie, Akhookh Youssef), J. Chem. Soc., 1956, Aug., 2701—2704 (англ.)

Исследованы условия образования $[(n\text{-}RC_6H_4)_2C{=}{=}CH_2]$, где $R = CH_3O$, (I), $C_2H_5O$ (II), $C_2H_5S$ (III), $CH_3$ (IV), Cl (V), Br (VI), из соответствующих $(n\text{-}RC_6H_4)_2C{=}CHBr$ (**Ia—VIa**), а также из $(n\text{-}RC_6H_4)_2C{=}{=}CHCl$, где $R = CH_3O$ или $C_2H_5O$ (**Iб, IIб**). **Ia—VIa, Iб** и **IIб** получены бромированием или хлорированием соответствующих 1,1-диарилэтиленов (**Iв—VIв**). **IIIв, Vв** или **VIв** бромируют в $CCl_4$, $CHCl_3$ или эфире. Получают **IIIa**, т. пл. 42°; **Va**, т. пл. 72° и **VIa**, т. пл. 104°. Обрабатывают **Iв** или **IIв** $SO_2Cl_2$ в $CCl_4$. Получают **Iб**, т. пл. 78°, и **IIб**, т. пл. 76°. Бромирование **IIIв** в $CH_3COOH$ приводит к $(n\text{-}C_2H_5SC_6H_4)_2CBrCH_2Br$, т. пл. 104°. 1 *г* **Ia** или **IIa** в $CH_3COOH$ насыщают HCl (газом), оставляют на 24 часа и затем нагревают на водяной бане 40 мин. или кипятят 5 мин., получают 0,03—0,5 *г* **I**, т. пл. 206°, или **II**, т. пл. 207°. В качестве побочных продуктов выделены **Iб** и **IIб**. 1 *г* **Iб** или **IIб** в 10 *мл* $CH_3COOH$ насыщают HBr и оставляют на день или кипятят 5 мин., получают 0,5 *г* **I** или **II**. 1 *г* **Ia** или **IIa** оставляют в атмосфере невысушенного влажного HBr на 3 дня, получают 0,5 *г* **I** или **II** наряду с исходными в-вами. 1 *г* **IIIв** и 0,27 *г* $Br_2$ в 15 *мл* лед. $CH_3COOH$ кипятят 6 час. Получают 0,4 *г* **III**, т. пл. 156°. Кипятят 20—30 мин. р-р 0,3 *г* **IIIв** и 0,379 *г* **IIIa** в 10 *мл* лед. $CH_3COOH$, насыщ. HBr (газом), получают 0,24 *г* **III**. Аналогично из **IVв** и **IVa** получают **IV**, т. пл. 248—250°. Нагревают **Ia** до 165°, **IIIa** до 210—230° и **Va** и **VIa** до 280—300°, получают **III, IV, V** и **VI**, т. пл. **VI** 262°. 0,638 *г* **Ia** или 0,694 *г* **IIa** нагревают 7 мин. на водяной бане с 0,194 *г* антрона, после обработки $CS_2$ получают **I** или **II**, 9,9'-диантронил и 9-бромантрон. Аналогичный результат получается при проведении р-ции в $CH_3COOH$. На прямом солнечном свету в $CH_3COOH$ или $CCl_4$ **Va** и **VIa** окисляются до 4,4'-дибромбензофенонов. 1 *г* **Ia** или **IIa** в 10 *мл* $CH_3COOH$ запаивают в трубку в атмосфере $CO_2$ или $N_2$ и выставляют на 3 месяца на прямой солнечный свет, выделяют 0,4 *г* **I** или **II** наряду с продуктами дезалкилирования. Озонолиз **III, IV** и **VI** приводит к глиоксалю и соответствующим кетонам. Часть II см. РЖХим, 1955, 40090. В. Беликов

34314. **Каталитическое алкилирование хлорбензола пропиловыми спиртами. Турова-Поляк М. Б., Данилова Н. В., Куклина Н. В.,** Ж. общ. химии, 1956, 26, № 7, 1936—1940

Парофазное алкилирование хлорбензола (I) нормальным (II) или *изо-* (III) пропиловыми спиртами в присутствии алюмосиликатного катализатора крекинга приводит к изопропилхлорбензолу (**IV**), в основном *n*-изомеру [определено окислением $HNO_3$ (*d* 1,2) до $ClC_6H_4COOH$] и полиизопропилхлорбензолам (**V**). При использовании **I**, отогнанного от предыдущего опыта, выход **IV** увеличивается с 64 до 97% в случае **III** и с 55,1 до 68,3% в случае **II**, а выход **V** падает, по-видимому, за счет присутствия в отогнанном **I** незначительных кол-в непредельных соединений. Оптимальные условия получения **IV**: 250°, отношение **I** к **II** (или **III**) 22 : 1, объемная скорость 0,2. В. Беликов

34315. **Каталитические реакции в присутствии металлического алюминия. II. Алкилирование бензола хлорциклогексаном и хлорциклопентаном. Турова-Поляк М. Б., Давыдова И. Р.,** Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 10, 2710—2716

При алкилировании $C_6H_6$ хлорциклогексаном (I) и хлорциклопентаном (II) в присутствии металлич. Al получены циклогексилбензол (**III**), *м*-(**IV**) и *n*-(**V**)-дициклогексилбензолы, 1,2,4,5-тетрациклогексилбензол (**VI**), циклопентилбензол (**VII**), *м*-(**VIII**), *n*-(**IX**) и трициклопентилбензолы. Кол-во Al — 0,015 *г-атом* на 1 моль **I** или **II**. Применение Al, оставшегося от предыдущего опыта, облегчает р-цию и увеличивает выходы **III** и **VII** в 2 раза. Р-ция начинается при 85—90° и заканчивается с прекращением выделения HCl (газа) при нагревании. Увеличение конц-ии $C_6H_6$ и уменьшение т-ры р-ции приводит к увеличению выхода **III** и **VII** и уменьшению выхода полиалкилбензолов. Увеличение конц-ии **I** или **II** приводит к повышению выходов **IV, V, VIII** и **IX**, причем кол-во **IV** и **VII** относительно **V** и **IX** увеличивается. При соотношении $CS_6H_6$ : **I**, равном 1 : 1 или 2 : 1, образуется также **VI**. При отношении $C_6H_6$ к **I** или **II**, равном 7 : 1, и применении возвращенного из предыдущего опыта Al выход **III** и **VII** достигает 85—86%. Сообщение I см. РЖХим, 1957, 15293. В. Беликов

34316. **Восстановление арилгалогенидов диалкиламидами лития. Бенкесер, Де-Бур** (Reduction of aryl halides by lithium dialkylamides. Benkeser Robert A., DeBoer Charles E.), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 3, 281—284 (англ.)

Показано, что восстановлению *о*-броманизола (**I**) в анизол (**II**) Li-диалкиламидами сопутствует окисление иона диалкиламида. Напр., Li-бензилметиламид (**III**) окисляется при этом в 2,5-дифенилпиразин (**IV**). Вначале, по-видимому, образуется продукт присоединения **III** к **I**, который далее распадается с выделением **II**, $C_6H_5CH{=}NCH_3$ (**V**) и Li Br. Это предположение было подтверждено получением **IV** при взаимодействии **III** и **V**, хотя **V** и аналогичные имины выделить не удалось. 0,1 моля **I**, 0,03 моля $LiAlH_4$ и 80 *мл* эфира кипятят 10 час., выделяют 5% **II** и 95% **I**. Кипячением 0,15 моля **I** с $(CH_3)_2NLi$ (**VI**) (из 0,15 моля $C_4H_9Li$) в эфире получают 16% **II**, 26% **I**, 34% *м*-$(CH_3)_2NC_6H_4OCH_3$ (**VII**) и *м*-$(CH_3)_2NC_6H_4N(CH_3)_2$. После кипячения 15 час. **I** с **VI** в диметиламине выделяют 13% **II**, 31% **I**, 35% **VII**, а также вышекипящее основание и смолу. К **VI** (из 0,2 моля $C_4H_9Li$) прибавляют 100 *г* **I** и перемешивают 22 часа, получают 1,8 *г* **II**, 70 *г* **I**, 14,1 *г* **VII** и 1,4 *г* вышекипящего основания. **I** не реагирует с $(C_6H_5)_2NLi$. После кипячения 21 час. **I** и Li-бензиланилида в эфире выделяют 20% **II**, 72% **I** и 70% $C_6H_5CH_2NHC_6H_5$. К 0,3 моля $C_6H_5CH_2NHCH_3$ (**VIII**) в 50 *мл* эфира прибавляют 0,25 моля $C_4H_9Li$ и 0,25 моля **I** и кипятят 19 час., получают 13% **II**, 48% **VIII**, 56% **I** и 26% N-бензил-N-метил-*м*-анизидина, т. кип. 151—155°/2,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,5977; остаток при возгонке в вакууме дает небольшое кол-во **IV**. После взаимодействия **I** с $(C_6H_5CH_2)_2NLi$ (**IX**) получают 36% **II**, 46% **I**, 62% $(C_6H_5CH_2)_2NH$, 28% 2,3,5,6-тетрафенилпиразина (**X**) и 8% *м*-$(C_6H_5CH_2)_2NC_6H_4OCH_3$, т. кип. 190—215°/1 *мм*, т. пл. 56°; пикрат, т. пл. 169,5—170°. Из 0,25 моля $(n\text{-}CH_3OC_6H_4CH_2)_2NH$ (**XI**) (т. кип. 192°/3 *мм*, т. пл. 32—33°) и 0,2 моля **I** аналогично **VIII** получают 12% **II**, 63% **I**, 75% **XI**, 6% 2,3,5,6-тетра-(*n*-метоксифенил)-пиразина и 11% N,N-*бис*-(*n*-метоксибензил)-*м*-анизидина, т. кип. 235—245°/1 *мм*, т. пл. 65—66° (из сп.). Конденсацией **I** с Li-пиперидидом получают 15% **II**, 33% **I**, 9% $C_5H_{10}NH$ и 21% 1-(*м*-метоксифенил)-пиперидина, т. кип. 116°/3 *мм*, $n^{20}D$ 1,5611; пикрат, т. пл. 157—158°. **III** и **V** в эфире кипятят в течение 20 час. разлагают водой и перегоняют, получают 91% **VIII**; из остатка вакуумной возгонкой, выделяют **IV**. Взаимодействием **IX** с $C_6H_5CH{=}NCH_2C_6H_5$ (т. кип. 135—136°/2,5 *мм*, $n^{17,5}D$ 1,6012) получают 78% $(C_6H_5CH_2)_2NH \cdot HCl$ и 20% **X**. П. Аронович

34317. **Об алкилировании бензола моноацетатом ди-(1-окси)-циклогексилацетилена в присутствии $AlCl_3$. Лагидзе Р. М., Иремадзе Н. К., Чигогидзе Л. П.,** Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 10, 2754—2758

В продолжение предыдущих исследований по алкилированию $C_6H_6$ ацетатами ацетиленовых диолов исследовано алкилирование $C_6H_6$ при помощи моно-(I)

и ди-(II)-ацетата ди-(I-оксициклогексил)-ацетилена в присутствии $AlCl_3$. В обоих случаях, но в случае **I** с лучшим выходом, получается соединение $C_{14}H_{20}O$ (**III**), которому приписано строение дициклогексилиденэпоксиэтана, и в-во $C_{20}H_{24}$ (**IV**), в котором основным структурным элементом является группировка [0,2,4]-бициклооктатриена-2,4,6 (ср. предыдущее сообщение, РЖХим, 1956, 43106). В результате взаимодействия **II** с $AlCl_3$ выделен, по-видимому, 1-ацетокси-2-хлор-1,2-дициклогексилиденэтан (**V**). Синтезированный **I** имел т. кип. 136—138°/2—3 *мм*, $n^{20}D$ 1,5092, $d_4^{20}$ 1,0182. 25 *г* **I** прибавляют при 0° к смеси 23,5 *г* $AlCl_3$ и 80 *г* $C_6H_6$ и 6 час. нагревают до 75—80°. После разложения обычным путем выделяют $C_6H_5COCH_3$, **III**, т. кип. 125—128°/2—3 *мм*, $n^{20}D$ 1,5465, $d_4^{20}$ 1,0292, и **IV**, т. кип. 160—165°/1,5—2 *мм*, $n^{20}D$ 1,5676, $d_4^{20}$ 1,0328. **IV** при длительном стоянии кристаллизуется, т. пл. 188—189° (из сп.+ +бзл.). Окисление **III** посредством $MnO_4$ дает $(COOH)_2$ и адипиновую к-ту (**VI**); окисление **IV** приводит к **VI**, $C_6H_5COOH$ и *o*-фталевой к-те. Дегидрирование **IV** над Pd/C при 300—310° 30 час. в токе $CO_2$ дает 2-фенилантрацен. 20 *г* **II** и 6 *г* $AlCl_3$ в 60 *мл* лигроина нагревают 3—4 часа при 70°. После разложения подкисленной водой извлекают эфиром и разгонкой выделяют **V**, выход 30%, т. кип. 138—142°/2—3 *мм*, $n^{20}D$ 1.4925, $d_4^{20}$ 1,0246. Окисление **V** приводит к **VI** и $(COOH)_2$.

В. Беликов

**34318. Реакции замещения в производных резорцина I. Алкилирование в ядро. (1) Кананива** (Resorcinol の置換に關する研究.第1報.核アルキル化.その 1. 金庭延璽), 金澤大學藥學部研究年報, Канадзава дайгаку якугакубу кэнкю нэмпо, Annual Rept Fac. Pharmacy Kanazawa Univ., 1954, **4**, 10—14 (японск.)

Изучалось изоамилирование и *н*-бутилирование резацетофенона (**I**) и этилирование и бутилирование 2,4-диоксибутирофенона (**II**). К р-ру 2 моля Na в 50 *мл* спирта прибавляют 1 моль **I**, охлаждают льдом, прибавляют 3 моля *изо*-$C_5H_{11}J$, выдерживают в холодильнике 2 дня, кипятят 3 часа, отгоняют спирт, нейтрализуют HCl, прибавляют воду, экстрагируют эфиром, экстракт промывают водой и перегоняют, получают 2-окси-4-изоамилоксиацетофенон, т. кип. 155—165°/4 *мм*; оксим, т. пл. 103°; и 2-окси-3-изоамил-4-изоамилоксиацетофенон, т. кип. 175—180°/4 *мм* (190—191°); оксим, т. пл. 113°. Бутилирование **I** дает 2-окси-4-бутилоксиацетофенон, т. кип. 150°/8 *мм*, т. пл. 42°; динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 208°; и 2-окси-3-бутил-4-бутилоксиацетофенон, т. кип. 197—198°/8 *мм*; ДНФГ, т. пл. 165°. Этилирование **II** дает 2-окси-4-этоксибутирофенон, т. кип. < 155°/5 *мм*; ДНФГ, т. пл. 187°; и 2-окси-3-этил-4-этоксибутирофенон, т. кип. 155°/5 *мм*, т. пл. 45°; ДНФГ, т. пл. 201°; оксим, т. пл. 141° Бутилирование **II** дает 2-окси-4-бутоксибутирофенон, т. кип. < 200°/8 *мм*, т. пл. 30°; ДНФГ, т. пл. 187°; оксим, т. пл. 106°; и 2-окси-3-бутил-4-бутоксибутирофенон, т. кип. < 200°/8 *мм*; ДНФГ, т. пл. 140,5°.

Chem. Abstrs, 1956, **50**, № 16, 11273. Hiroshi Kataoka

**34319. Дальнейшие исследования производных дифенила, стильбена и дифенилэтана — новых синтетических противохолестеринэмических средств. Сообщение VI. Каваллини, Массарани** (Ulteriori ricerche sopra derivati difenilili, stilbenici e difeniletanici nuovi anticolesterinemici di sintesi. Nota VI. Cavallini G., Massarani E.), Farmaco. Ed. scient., 1956, **11**, № 2, 167—176 (итал.; рез. англ.)

Получены 4-дифенилилэтилуксусная к-та (**I**), 4-дифенилэтануксусная к-та (**II**), 4-стильбенуксусная к-та (**III**), 4-дифенилэтанэтилуксусная к-та (**IV**), амиды **I—IV** и 4-стильбенпировиноградная к-та (**V**). Предварительные фармакологич. испытания обнаружили значительную противохолестеринэмич. активность синтезированных препаратов. Кипятят 1 час смесь 0,1 моля 4-дифенилилуксусной к-ты (**VI**), 0,15 моля амида Na и 60 *мл* безводн. эфира, добавляют по каплям 0,15 моля $C_2H_5Br$, кипятят 6 час., на другой день декантируют эфир и из остатка подкислением выделяют нитрил 4-дифенилилэтилуксусной к-ты (**VII**), выход 86%, т. кип. 165—168°/0,5 *мм*, т. пл. 44° (из водн. сп.); аналогично получают нитрил 4-дифенилэтанэтилуксусной к-ты, выход 84%, т. кип. 174—175°/1 *мм*. 0,1 моля **VII** омыляют $H_2SO_4$ в разб. $CH_3COOH$, получают **I**, выход 72%, т. пл. 124—125° (из лигр.). Смесь 0,025 моля 4-формилстильбена, 0,025 моля гиппуровой к-ты, 0,05 моля $CH_3COONa$ и 20 молей $(CH_3CO)_2O$ нагревают 4 часа при 100°, на другой день получают 2-фенил-4-(4′-стильбеналь)-оксазолон-5 (**VIII**), выход 40%, т. пл. 187° (из этилацетата). 0,05 моля **VIII** кипятят с 1750 *мл* 6%-ного NaOH 18 час., охлаждают до 12°, осадок растворяют в воде при 80°, подкисляют разб. HCl, получают **V**, выход 67%, т. пл. 229° (из 99%-ной $CH_3COOH$). К 0,05 моля **V** в 1,33 *мл* 10%-ного NaOH прибавляют за 1 час 100 *мл* $H_2O_2$ при т-ре не выше 25°, перемешивают 3 часа, подкисляют кипящий р-р HCl, извлекают эфиром, получают **III**, выход 60%, т. пл. 187° (из $CH_3COOH$ + немного $CH_3OH$). **III** получают также омылением нитрила **III** смесью $CH_3OH$ и 40%-ного NaOH (кипячение 12 час.), выход 69%. **II** получают каталитич. гидрированием (10%-ный Pd/C) **III** в $CH_3OH$, выход 90%, т. пл. 109° (из циклогексана). **IV** получают как **III**, выход 64%, т. пл. 90° (из 50%-ной $CH_3COOH$). Из 0,01 моля **VI** и $SOCl_2$ (охлаждение, затем 1 час ~ 20° и 2 часа нагревание на водяной бане) получен хлорангидрид, который при действии 15%-ного $NH_4OH$ дал амид **VI**, выход 60%, т. пл. 240—241° (из диоксана), аналогично получены (приведены в-ва, выход в %, т. пл. в °C): амид **I**, 57, 169 (из диоксана-циклогексана); амид **III**, 90, 263 (из диоксана); амид **II**, 60, 191 (из безводн. сп.); амид **IV**, 90, 140 (из бзл.-эф.). Сообщение V см. РЖХим, 1957, 23036.

Л. Яновская

**34320. Синтез 2,6-диизопропилфенола. Цуцуми, Йосидзима, Коява** (2,6-ジイソプロピルフェノールの合成, 堤繁, 吉島正, 小山菊彥), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Pure Chem. Sec., 1956, **77**, № 5, 737—738 (японск.)

Алкилированием *п*-хлорфенола (**I**) *изо*-$C_3H_7OH$ (**II**) и гидрогенолизом образующегося 2,6-диизопропил-4-хлорфенола (**III**) получают 2,6-диизопропилфенол (**IV**). К 64 *г* **I** и 100 *г* 96%-ной $H_2SO_4$ добавляют за 0,5—1 час 90 *г* **II** при 60—70°, прибавляют 50 *г* 96%-ной $H_2SO_4$ и нагревают 8 час. при 75°. Получают **III**, выход 15—35%; α-нафтилуретан, т. пл. 173°. Гидрируют 10 *г* **III** в 50 *мл* $C_6H_6$ над 0,5 *г* скелетного Ni при 29 *ат*, 120°, получают 7,5 *г* **IV**; α-нафтилуретан, т. пл. 163—164°. Приведены данные ИК-спектра **III**.

Н. Швецов

**34321. Окисление фенолов с пространственными затруднениями. V. 2,6-ди-*трет*-бутил-4-изопропил- и 4-*втор*-бутилфеноксирадикалы. Кук, Норкросс** (Oxidation of hindered phenols. V. The 2,6-di-*t*-butyl-4-isopropyl and -4-*sec*-butylphenoxy radicals. Cook Clinton D., Norcross Bruce E.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 15, 3797—3799 (англ.)

При окислении 2,6-ди-*трет*-бутил-4-изопропил-(**Iа**) и 2.6-ди-*трет*-бутил-4-*втор*-бутилфенолов (**Iб**) посредством $K_3Fe(CN)_6$ или $PbO_2$ получаются замещ. феноксирадикалы (**IIа** и **IIб**), которые при окислении $O_2$ дают перекиси (**IIIа** и **IIIб**). Диспропорционирование **IIа** и **IIб** приводит к (**IVа**) и (**IVб**). **IVа** присоединяет $CH_3OH$ и $C_2H_5OH$ и дает соответственно 2,6-ди-*трет*-бутил-4-диметилметоксиметилфенол (**V**) и 2,6-ди-*трет*-

бутил-4-диметилэтоксиметилфенол (**VI**). При окислении **V** также образуется радикал, который далее окисляется в **IIIв**. Восстановление **IVa** $LiAlH_4$ дает **Ia**; восстановление $Zn + CH_3COOH$ приводит, очевидно, к 1,2-*бис*-(3,5-ди-*трет*-бутил-4-оксифенил)-1,1,2,2-тетраметилэтану (**VII**). Р-р 60 *г* *п*-изопропилфенола в 50 *мл* $C_6H_6$ алкилируют 60—65 *г* изобутилена при 50—60° в присутствии 2 *мл* конц. $H_2SO_4$, выход **Ia** 50—60%,

**IIIa** R = $(CH_3)_2CH$, **б** R = $C_2H_5(CH_3)CH$, **в** R = $CH_3O(CH_3)_2C$; **IVa** R = R' = $CH_3$, **б** R = $CH_3$, R' = $C_2H_5$

т. кип. 105—106°/0,3 *мм*, т. пл. 38—42°. Аналогично из *п*-*втор*-бутилфенола получают **Iб**, т. кип. 110—112°/0,2 *мм*, $n^{25}D$ 1,4959. Р-р 12,4 *г* **Ia** или **Iб** в 50 *мл* $C_6H_6$ или *н*-$C_6H_{14}$ обрабатывают в токе $N_2$ р-ром 50 *г* NaOH и 65.8 *г* $K_3Fe(CN)_6$ в 500 *мл* воды; через 2 часа ярко-голубой цвет **IIa** или **IIб** исчезает, выход **IVa** 60%, т. пл. 103.5—105.5° (из $C_6H_{14}$); выход **IVб** 30%, т. пл. 56—57°. Растворяют **IVa** в $CH_3OH$ или $C_2H_5OH$, получают **V**, т. пл. 106,5—108.5°, и соответственно **VI**, т. пл. 79—80°; выход **V** или **VI** 80—90%. Р-р 5 *г* **Ia**, **Iб** или **V** в 50 *мл* $C_6H_6$ прибавляют постепенно к р-ру 10 *г* NaOH и 30 *г* $K_3Fe(CN)_6$ в 200 *мл* воды и через смесь продувают $O_2$. Выход **IIIa** 93%, т. пл. 124—126° (разл., из сп.); **IIIб** 50%, т. пл. 90—92°; **IIIв**, 95%, т. пл. 137—138°. Р-р **IVa** в *н*-$C_6H_{14}$ восстанавливают $Zn + CH_3COOH$ до почти полного обесцвечивания, *н*-гексаном извлекают **VIII** т. пл. 205—220° (разл.). При пропускании HBr в р-р **IVa** в петр. эфире получают крайне нестойкое в-во с т. пл. 102—111° (разл.). Приведены УФ-спектры **Ia**, **IVa**, **IVб**, **VI** и **VII**. Сообщение IV см. РЖХим, 1957, 766.

В. Беликов

**34322. Синтезы и окислительные превращения в ряду полиоксидифенила. Часть II. 5,6-дихлор-2,3-диоксидифенил. Брус, Сатклифф** (Synthetic and oxidative studies in the polyhydroxydiphenyl series. Part II. 5 : 6-dichloro-2 : 3-dihydroxydiphenyl. Bruce J. Malcolm, Sutcliffe F. K.), J. Chem. Soc., 1956, Oct., 3820—3823 (англ.)

В продолжение ранее начатых исследований синтезирован 5,6-дихлор-2,3-диоксидифенил (**I**), окисленный $Ag_2O$ или $NaJO_3$ в 5,6-дихлордифенохинон-2,3 (**II**). Вератрол хлорирован избытком $SO_2Cl_2$ в 4,5-дихлорвератрол (**III**), нитрированием которого получены 4,5-дихлор-3-нитровератрол (**IV**) и 2-хлор-5-метоксибензохинон-1,4 (**V**); **IV** восстановлен Sn и HCl в амин (**VI**), превращенный диазометодом в 4,5-дихлор-3-йодвератрол (**VII**), из которого при нагревании с $C_6H_5J$ и Cu образуются 5,6-дихлор-2,3-диметоксидифенил (**VIII**) и 5,6,5',6'-тетрахлор-2,3,2',3'-тетраметоксидифенил (**IX**). Более удобно, и с выходом 76%, **VIII** синтезирован кипячением 8 час. 2,3-диметоксидифенила с большим избытком $SO_2Cl_2$. Нагреванием с $AlCl_3$ в $C_6H_5Cl$ **VIII** деметилирован в **I**. При р-ции **III** с *н*-$C_4H_9Li$ и последующей карбонизацией продукта получены неидентифицированные в-ва; при аналогичной р-ции с $C_6H_5Li$ образуется, вероятно (судя по данным УФ-спектра), 4,5-дифенилвератрол (**X**). К 207 *г* вератрола добавляют (1 час, 15—20°) 284 *мл* $SO_2Cl_2$, размешивают 1 час, нагревают 2 часа при 75—80°, отгоняют при 30 *мм* $SO_2Cl_2$ и получают **III**, выход 80%, т. пл. 83,5° (из сп.). К смеси 560 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 305 *мл* $HNO_3$ (*d* 1,45) добавляют (40 мин., 0—2°) 166 *г* **III**, размешивают 30 мин., выливают на 8 *кг* льда, оставляют на 12 час., из продукта извлекают бензолом **IV**, выход 47%, т. пл. 111,5° (из бзл.-петр. эф.), остаток возгоняют при 180°/25 *мм* и получают **V**, выход 20%, т. пл. 175,5° (из *н*-$C_4H_9OH$). 88 *г* **IV**, 100 *г* Sn, 250 *мл* $CH_3COOH$, 380 *мл* конц. HCl и 380 *мл* воды кипятят 30 мин., подщелачивают 40%-ным р-ром NaOH и извлекают бензолом **VI**, выход 84%, т. пл. 79° (из петр. эф.); N,N-диацетат, т. пл. 119,5° (из бзл.-петр. эф.), азопроизводное с β-нафтолом, т. пл. 149° (из петр. эф.). 11,1 *г* **VI** в 50 *мл* конц. HCl и 125 *мл* воды диазотируют при 0—5° 20%-ным р-ром $NaNO_2$, добавляют 11 *г* KJ в 25 *мл* воды, оставляют на 30 мин. при 20°, нагревают 1 час при 100°, продукт отделяют, смешивают с 250 *мл* кипящей воды, подщелачивают 10%-ным р-ром NaOH и извлекают бензолом **VII**, выход 74%, т. пл. 82,5° (из сп.). К 1,67 *г* **VII** и 2,5 *г* $C_6H_5J$ добавляют (10 мин., 225°) 4 *г* порошка Cu, нагревают 15 мин. при 225°, 10 мин. при 225—280°, 20 мин. при 280°, 5 мин. при 280—350°, продукт извлекают горячим петр. эфиром, перегоняют и получают **VIII**, выход 0,27 *г*, т. кип. 115—120°/0,05 *мм*, т. пл. 89,5—90° (из петр. эф.); фракцию т. кип. 210°/0,02 *мм* смешивают с 10 *мл* петр. эфира, нерастворившуюся часть возгоняют при 170°/0,03 *мм* и получают **IX**, выход 0,39 *г*, т. пл. 172—172,5° (из $CH_3OH$). 4,2 *г* **VIII**, 0,1 *л* $C_6H_5Cl$ и 7 *г* $AlCl_3$ кипятят 3 часа, разлагают комплекс 0,2 *л* холодной 15%-ной HCl, продукт извлекают эфиром, возгоняют при 150°/0,05 *мм* и получают **I**, выход 85%, т. пл. 150,5° (из петр. эф.); диацетат, т. пл. 76,5° (из петр. эфира). К взвеси $Ag_2O$ (из 1 *г* $AgNO_3$) и 2 *г* $Na_2SO_4$ в 25 *мл* эфира приливают 0,26 *г* **I** в 25 *мл* эфира, встряхивают 15 мин.; р-р концентрируют при 0°/20 *мм* до 10 *мл*, охлаждают до —75° и отделяют **II**, выход 60%, т. пл. 127—129°; или 0,128 *г* **I** в 6,5 *мл* диоксана и 1,5 *мл* воды размешивают 1 час с 0,055 *г* $NaJO_3$ в 2 *мл* воды, приливают 10 *мл* воды, размешивают 30 мин., приливают 5 *мл* воды, оставляют на несколько часов и отделяют **II**, выход 0,012 *г*, т. пл. 136—137°. К р-ру $C_6H_5Li$ (из 9 *г* $C_6H_5Br$, 0,9 *г* Li и 35 *мл* эф.) добавляют (30 мин., 0°) 8,3 *г* **III** в 80 *мл* эфира, размешивают 2,5 часа при 20°, смесь приливают к 75 *г* твердой $CO_2$, приливают воду и из эфирного слоя получают **X**, выход 1,4 *г*, т. пл. 147° (из сп.). Все т-ры плавления исправлены. Все р-ции с Li-органич. соединениями проведены в атмосфере $N_2$. Часть I см. РЖХим, 1956, 54384.

Д. Витковский

**34323. Поликонденсаты. I. Жидкофазное окисление *п*-цимола воздухом. Имото, Хуан Цзин-юнь, Адати. II. Окисление *п*-цимола азотной кислотой. Имото, Хуан Цзин-юнь, Комине, Курита** (Polycondensates. I. Liquid-phase air oxidation of *p*-cymene with air. Imoto Minoru, Huang Ching-Yun, Adati Akira. II. Oxidation of *p*-cymene with nitric acid. Imoto Minoru, Huang Ching-Yun, Komine Hiroshi, Kurita Senji) **工業化學雜誌**, Kogё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 1954, 57, № 6, 458—460; 460—462 (японск.)

*I.* 100 *г* *п*-цимола (**I**), полученного из сульфитной жидкости и очищ. (т. кип. 177,3—177,4°, $n^{20}D$ 1,4909, $d_{20}$ 0,8573), подвергали окислению сухим воздухом при скорости 50 *л/час*, различной продолжительности (до 20 час.) и 85—125° в присутствии 1 *г* $(C_6H_5CO)_2O_2$. Содержание гидроперекиси **I** (**II**) достигало 20% при 85—100°; при > 110° максим. содержание **II** 28%, кол-во **II** затем уменьшалось пропорционально повышению т-ры. Обсуждается механизм окисления. Образование *п*-метилацетофенона и *п*-крезола обусловлено разложением **II** под действием теплоты или к-ты. Ниже 125° получаются куминовый альдегид и куминовая к-та вследствие окисления $CH_3$-группы в **I**, но не было обнаружено ни *п*-$CH_3C_6H_4COOH$ (**III**), ни терефталевой к-ты (**IV**).

*II.* Прибавляют **I** по каплям в 15—45%-ную $HNO_3$ (в мол. отношении 11—34 к **I**) и кипятят 7—8 час.; образующиеся белые или слегка коричневые кристал-

лы растворяют в 1 н. NaOH и перегоняют с Zn, нейтрализуют HCl и твердое в-во экстрагируют толуолом для отделения **III** от **IV**. Максим. выход **III** и **IV** равен 79 и 20% соответственно. Окисление **II** (содержание 10—20%; получение см. выше) 45%-ной $HNO_3$ производилось при 90—95°, причем были получены те же выходы **III** и **IV**. **I** окислялся $HNO_3$, как было описано ранее, в присутствии катализатора $V_2O_4$ при пропускании воздуха. Максим. выход **III** и **IV** 32,5 и 42,5% соответственно при отношении 65%-ной $HNO_3$ : **I** = = 23 : 1, при 100° (24 часа). Прямое окисление **I** воздухом в газовой фазе с $V_2O_5$ на пемзе при 350—500° дает только следы **IV**, но в-во, полученное при этом окислении воздухом, было применено для окисления посредством $HNO_3$ в присутствии $V_2O_5$, как описано выше, причем лучший выход **IV** 48,2%.

Chem. Abstrs, 1955, 49, № 21, 14678.

Katsuya Jnonye

**34324. Фталевые альдегиды и родственные соединения. Часть VII. Дальнейшее применение препаративного метода с N-бромсукцинимидом. Блэр, Логан, Ньюболд** (Phthalaldehydes and related compounds. Part VII. Further applications of the N-bromosuccinimide preparative method. Blair John, Logan W. R., Newbold G. T.), J. Chem. Soc., 1956, July, 2443—2446 (англ.)

Окислением оксиметильных групп в соответствующих ароматич. соединениях при помощи N-бромсукцинимида (**I**) синтезированы гладиоловая к-та (**II**), опиановая к-та (**III**), 3-бром-(**IV**) и 3-метил-(**V**) опиановые к-ты и 4,5-диметоксифталевый альдегид (**VI**). 600 *мг* 4-оксиметил-7-метокси-6-метилфталида изомеризуют кипячением 7 час. с 328 *мг* Na в 15 *мл* $CH_3OH$, выделяют (см. часть VI, РЖХим, 1956, 16009) 5-метокси-6-метилфталанкарбоновую-4 к-ту, выход 560 *мг*, т. пл. 131—132° (из воды), $pK_a$ 3,13. 200 *мг* этой к-ты, 12 *мл* абс. $C_6H_6$, 12 *мл* абс. $CCl_4$ и 385 *мг* **I** кипятят 15 мин. при освещении лампой 60 *в*, от фильтрата отгоняют в вакууме р-ритель, остаток нагревают 1,5 часа с 10 *мл* воды при ~ 100°, извлекают $CHCl_3$, р-р в $CHCl_3$ обрабатывают 10%-ным $NaHCO_3$ и подкислением получают **II**, которую выделяют в виде гидрата триацетата, выход 39 *мг*, т. пл. 130—131° (из водн. сп.). 2,8 *г* *м*-меконина в 30 *мл* тетрагидрофурана прибавляют за 15 мин. к кипящему р-ру 1,5 *г* $LiAlH_4$ в 80 *мл* тетрагидрофурана и кипятят еще 4 часа, получают 4,5-диметоксифталиловый спирт (**VII**), выход 2,01 *г*, т. пл. 111° (из бзл.). Аналогично из 10 *г* меконина получают 7 *г* 3,4-диметоксифталилового спирта, т. пл. 68° (из бзл.+ петр. эф.). 114 *мг* **VII** окисляют посредством **I**, как описано выше, получают **VI**, выход 80 *мг*, т. пл. 165° (из бзл.+ петр. эф.), и *м*-опиановую к-ту, выход 20 *мг*, т. пл. 185°. 120 *мг* **VI**, 150 *мг* бисульфитного производного глиоксаля и 25 *мг* KCN обрабатывают 3 *мл* 2 н. $Na_2CO_3$ и встряхивают при доступе воздуха 2 часа при 20°. Подкисляют, охлаждают до 0°, получают 40 *мг* 2,3-диокси-6,7-диметокси-1,4-нафтохинона, т. пл. 260° (разл., из воды). 500 *мг* меконина окисляют, как описано выше, получают 300 *мг* **III**. Аналогично из 500 *мг* 4-броммеконина (**VIII**) получают 280 *мг* **IV**. 300 *мг* **VIII** нагревают 3 часа в автоклаве при 80° с 35 *мл* $(CH_3)_2NH$ и 30 *мл* спирта. Продукт р-ции после окисления и гидролиза дал 120 *мг* **IV**. При восстановлении **IV** $NaBH_4$ получают **VIII**. 150 *мг* 4-метилмеконина (**IX**) при окислении **I** дают 85 *мг* **V**, т. пл. 191—191,5°. 200 *мг* **IX** при окислении щел. $KMnO_4$ дают 102 *мг* ангидрида 3-метилгемипиновой к-ты (**X**), т. пл. 186—187° (из водн. сп.). 186 *мг* **V** аналогично дают 105 *мг* **X**. Приведены УФ-спектры синтезированных соединений.

В. Беликов

**34325. Перегруппировки оксидихинонов. I. Получение 2-окси-4,4′-диметилдихинона-3,6,3′,6′ и 2,3,6,3′,6′-пентаокси-4,4′-диметоксидифенила. Постернак, Алькале, Инген** (Transpositions d'hydroxy-diquinones I. Prépation de l'hydroxy-2-diméthyl-4,4′-diquinone-3,6,3′,6′ et du penta-hydroxy-2,3,6,3′,6′-diméthoxy-4,4′-diphényle. Posternak Th., Alcalay W., Huguenin R.), Helv. chim. acta, 1956, 39, № 6, 1556—1563 (франц.)

В связи с исследованиями фенецина (пигмента *Penicillium phoeniceum* и *P. rubrum*) синтезированы 2-окси-4,4′-диметилдихинон-3,6,3′,6′-(**I**) и 2,3,6,3′,6′-пентаокси-4,4′-диметоксидифенил (**II**). **I** получен восстановлением дитолухинона-4,4′ кипящим р-ром гидрохинона в 3′,6′-диокси-4,4′-диметилдифенилхинон-3,6 (**III**), синтезированный также нагреванием толухинона (**IV**) с $AlCl_3$ и превращенный по Тиле в 2,3,6,3′,6′-пентаацетокси-4,4′-дитолил (**V**), гидролизованный в 2,3,6,3′,6′-пентаокси-4,4′-дитолил (**VI**), окисленный $FeCl_3$ в **I**. При действии реактива Тиле **I** превращается в смесь 2,2′,3′,6′-тетраацетокси-4,4′-дитолилхинона-3,6 (**VII**), 1,3,4,5,6,(8) -пентаацетокси - 2,7 - диметилдибензофурана (**VIII**) и в-ва (**IX**), являющегося продуктом перегруппировки **I** (см. Th. Posternak, Helv. chim. acta, 1938, 21, 1326). Восстановительным ацетилированием **VII** превращен в 2,3,6,2′,3′,6′-гексаацетокси-4,4′-дитолил (**X**). **VIII** гидролизован кипящим 1 н. метанольным р-ром HCl в 1,3,4,5,6(8)-пентаокси-2,7-диметилдибензофуран, т. пл. 220—225°, окисленный 2,5 н. р-ром $FeCl_3$ в водно-спирт. р-ре в 3-окси-2,7-диметилдибензофурандихинон, т. пл. 252—254° (испр., из $CH_3COOH$), который действием реактива Тиле (48 час., 20°) превращен в 3,5,6,8-тетраацетокси-2,7-диметилдибензофуранхинон-1,4, т. пл. 225—235° (разл., из $CH_3COOH$), превращенный в описанный ранее 1,3,4,5,6,8-гексаацетокси-2,7-диметилдибензофуран, т. пл. 255—256° (из $CH_3COOH$). Для получения **II** 3′,6′-диокси-4,4′-диметоксидифенилхинон-3,6 (**XI**), синтезированный аналогично **III**, действием $(CH_3CO)_2O$ в присутствии конц. $H_2SO_4$ превращен в смесь 4,4′-диметоксидихинона (**XII**) и 2,3,6,3′,6′-пентаацетокси-(**XIII**) и 3,6,3′,6′-тетраацетокси-(**XIV**)-4,4′-диметоксидифенилов; **XIII**, образующийся в преобладающем кол-ве, гидролизован в атмосфере $CO_2$ кипящим 1 н. метанольным р-ром HCl в **II**, т. пл. 194—197° (из воды). Димеризацией фенилбензохинона (**XV**) получен 3′,6′-диокси-4,4′-дифенилдифенилхинон-3,6 (**XVI**), окисленный в 4,4′-дифенилдихинон (**XVII**). К 0,5 *г* **IV** в 6 *мл* $CS_2$ добавляют 2,6 *г* $AlCl_3$, размешивают 30 мин. при 20°, продукт смешивают при 0° с 50 *мл* 2 н. HCl и отделяют **III**, выход 0,23 *г*, т. пл. 256—258° (испр., из $CH_3COOH$). К смеси 95 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 5 *мл* конц. $H_2SO_4$ постепенно добавляют при 0° 18 *г* **III**, оставляют на 3 часа при 20°, выливают в ледяную воду и отделяют **V**, выход 28 *г*, т. пл. 165—166° (из сп.). 19 *г* **V** и 160 *мл* 1 н. метанольного р-ра HCl кипятят 20 мин. в атмосфере $H_2$ и получают VI, выход 10,5 *г*, т. пл. 220—225° (испр.). К 10 *г* **VI** в 0,1 *л* спирта и 0,2 *л* воды постепенно приливают 50 *мл* 3,3 н. р-ра $FeCl_3$ и отделяют **I**, выход 9 *г*, т. пл. 178—180° (из сп.); ацетат, т. пл. 132—133° (из сп.); метиловый эфир, т. пл. 102—103° (из сп.). 0,05 *г* **I** в 0,5 *мл* спирта и 0,2 *мл* циклопентадиена кипятят 1 час, отгоняют р-ритель и получают дициклопентадиен-2-оксидитолухинон, т. пл. 154° (из разб. сп.). К 1 *г* **I** добавляют при 0° 6 *мл* реактива Тиле, оставляют на 24 часа при 20°, выливают в ледяную воду, продукт настаивают 24 часа с 2—3 ч. спирта, нерастворившийся осадок кипятят с 25 ч. спирта, по охлаждении отделяют **IX**, выход 0,09—0,013 *г*, т. пл. 213—215° (из $CH_3COOH$); из спирт. маточного р-ра выделяют **VIII**, выход 0,4—0,5 *г*, т. пл. 165° (из $CH_3COOH$); из уксуснокислого маточного р-ра получают **VII**, выход 0,17—0,25 *г*, т. пл. 156°. К взвеси 0,14 *г* **VII** в 1,4 *мл* $(CH_3CO)_2O$ добавляют 0,3 *г* Zn-пыли и 0,3 *мл* пиридина, кипятят до обесцвечивания и получа-

ют **X**, выход 0,15 *г*, т. пл. 202—203° (из $CH_3COOH$). 10 *г* **XI**, т. пл. 268° (испр., из $CH_3COOH$), смешивают при 0° с 60 *мл* реактива Тиле, оставляют на 3 часа при 20°, отделяют **XII**, выход 0,2 *г*, т. пл. 271—272° (испр., из $CH_3COOH$), фильтрат смешивают с 0,6 *л* воды, оставляют на ночь, отделяют смесь **XIII** и **XIV**, из которой выделяют **XIII**, выход 7,1 *г*, т. пл. 196—197° (из $CH_3COOH$). Взвесь 3 *г* **XV** в 60 *мл* $CS_2$ и 15 *г* $AlCl_3$ размешивают 3 часа, продукт разлагают при 0° 10%-ной HCl и отделяют **XVI**, выход 1,5 *г*, т. пл. 312—315° (испр., из $C_6H_5NO_2$). 0,4 *г* **XVI** в 10 *мл* $CH_3COOH$ и 1 *мл* 6 н. р-ра $CrO_3$ в $CH_3COOH$ размешивают 1 час, оставляют на ночь и получают **XVII**, выход 0,37 *г*, т. пл. 304—309° (испр., из $C_6H_5NO_2$). Д. Витковский

**34326. Перегруппировки оксихинонов. II. Продукт перегруппировки 2-окси-4,4′-дитолухинона и 2-окси-4,4′-диметоксидихинона. Постернак, Игнен, Алькале** (Transpositions d'hydroxyquinones. II Produits de transposition de l'hydroxy-2-ditoluquinone-4,4′ et de l'hydroxy-2-diméthoxy-4,4′-diquinone. Posternak Th., Huguenin R., Alcalay W.), Helv. chim. acta., 1956, **39**, № 6, 1564—1579 (франц.)

Показано, что в-во, образующееся при действии к-т на 2-окси-4,4′-дитолухинон (**I**), имеет строение γ-(2-оксо-5-окси-6-метилкумаранилиден-3)-α-метил-Δ$^{\alpha}$-бутенолида (**II**) и что аналогичный γ-(2-оксо-5-окси-6-метоксикумаранилиден-3)-α-метокси-Δ$^{\alpha}$-бутенолид (**III**) получается при окислении $FeCl_3$ 2,3,6,3′,6′-пентаокси-4,4′-диметоксидифенила (**IV**). При окислении метилового эфира **II** (**IIa**) в диоксане 6%-ным р-ром $KMnO_4$, метилировании продуктов окисления $(CH_3)_2SO_4$ и вторичном окислении $KMnO_4$ извлеченного эфиром продукта р-ции получена 2,5-диметокси-4-метилбензойная к-та, т. пл. 124—124,5° (из воды); $CrO_3$ в $CH_3COOH$ окисляет **II** в одноосновную к-ту $C_{14}H_{10}O_6$ (**V**), т. пл. 239—240° (испр.; из $CH_3COOH$); ацетильное производное, т. пл. 140° (из $(CH_3CO)_2O$), декарбоксилирующуюся при нагревании выше т-ры плавления в нейтр. в-во с т. пл. 254°. $N_2H_4 \cdot H_2O$ при 20° расщепляет **II** и **IIa**, причем в обоих случаях образуется дигидразид мезаконовой к-ты (**VI**) и кроме того из **II** — гидразид (**VII**) 2,5-диокси-4-метилфенилуксусной (**VIII**), а из **IIa** — гидразид (**IX**) 2-окси-5-метокси-4-метилфенилуксусной (**X**) к-т. **VII** гидролизован кипящей 4 н. HCl в **VIII**, т. пл. 157° (из воды), превращенную перегонкой в вакууме в 5-окси-6-метилкумаранон-2 (**XI**), строение которого доказано получением его хлорметилированием 2,5-диметокситолуола (**XII**), превращением образующегося хлористого 2,5-диметокси-4-метилбензила (**XIII**) в 2,5-диметокси-4-метилфенилацетонитрил (**XIV**), гидролизованный в 2,5-диметокси-4-метилфенилуксусную к-ту (**XV**), деметилированную и лактонизированную кипящей 47%-ной HBr в **XI**, а при нагревании при 170—180° превращающуюся в метиловый эфир **XI** (**XIa**), т. пл. 104—106° (из петр. эф.). **IX** гидролизован 2 н. р-ром NaOH в **X**, т. пл. 121—123° (из бзл.), метилированную $(CH_3)_2SO_4$ в **XIV**. При гидрировании над Pt (из $PtO_2$) в спирте **II** присоединяет $2H_2$; а в $CH_3COOH$ — $3H_2$; **V** в аналогичных условиях присоединяет $4H_2$; Zn и $CH_3COOH$ восстанавливают **II** в γ-(2-оксо-5-окси-6-метилкумаранилиден-3)-α-метилбутанолид (**XVI**), т. пл. 225—226° (из $CH_3COOH$); **IIa** — в 5-метиловый эфир **XVI** (**XVIa**), т. пл. 174—175°, строение которых доказано их превращением при действии $N_2H_4 \cdot H_2O$ в **VII** и **IX** и, в обоих случаях, в дигидразид *d, l*-метилянтарной к-ты (**XVII**, к-та), гидролизованный кипящим р-ром $Ba(OH)_2$ в **XVII**, т. пл. 110—112°; при озонолизе **IX** также получена **XVII**. Окончательно строение **II** доказано синтезом его из ангидрида цитраконовой к-ты (**XVIII**) и **XI** в присутствии $CH_3COONa$ или пиридина. Аналогично из **XVIII** и **XIa** синтезирован **IIa**. **II** получен также при окислении $FeCl_3$ 2,3,6,3′,6′-пентаокси-4,4′-диметилдифенила. **III** и его метиловый эфир (**IIIa**) при действии $N_2H_4 \cdot H_2O$ щавелевоуксусного эфира или метиловых эфиров метоксималеиновой или метоксифумаровой к-т дает соответственно гидразиды 2,5-диокси-4-метокси-[т. пл. 198—200° (разл. из воды)] и 2-окси-4,5-диметокси-[т. пл. 177—178° (из воды)]-фенилуксусных к-т и, в общих случаях, гидразид пиразолон-5-карбоновой-3 к-ты, т. пл. 260° (из воды, семигидрат). ИК- и УФ-спектры поглощения **III** сходны со спектрами **II**. Предположено, что при окислении **IV** образуется неустойчивый 2-окси-4,4′-диметоксидихинон, тотчас перегруппировывающийся в **III**. (Механизм образования **II** и **III** см. Erdtman, Proc. Roy. Soc., 1934, **143 A**, 223). Р-р 0,5 *г* **I** в 40 *мл* $CH_3OH$ кипятят 10 мин. с 20 *мл* 10%-ной $H_2SO_4$ или оставляют на 24 часа с 70%-ной $CH_3COOH$ и отделяют **II**, т. пл. 271—273° (из $CH_3COOH$); ацетат, т. пл. 214—215° (из $CH_3COOH$); хлорацетат, т. пл. 249°, *о*-хлорбензоильное производное, т. пл. 233°; **IIa**, т. пл. 225—226° (из $CH_3COOH$). Р-р **I** *г* **II** в 3 *мл* 98—99%-ного $N_2H_4 \cdot O_2O$ оставляют на 2,5 часа, отделяют **VII**, выход 0,44 *г*, т. пл. 197—198° (из воды), маточный р-р смешивают с $CH_3OH$ и выделяют **VI**, т. пл. 221° (разл.; из воды). Аналогично получают **IX**, т. пл. 207—209° (из диоксана). В смесь 31,5 *г* **XII**, 120 *мл* конц. HCl и 53 *мл* 38%-ного р-ра $CH_2O$ пропускают в течение 1 часа HCl, нагревают 1 час при 95—100°, извлекают эфиром **XIII**, выход 17,3 *г*, т. пл. 62—63° (из бзл.-петр. эф.), и отделяют 3,3′,6,6′-тетраметокси-4,4′-диметилдифенилметан, выход 5—6 *г*, т. пл. 144—146° (из бзл.). К смеси 40 *г* NaCN, 65 *мл* воды и 70 *мл* спирта добавляют 40 *г* расплавленного **XIII**, кипятят 20 мин., отгоняют спирт, разбавляют водой и извлекают эфиром **XIV**, выход 1,3 *г*, т. пл. 67—68° (из сп.), который гидролизуют кипящим водно-спирт. р-ром KOH в **XV**, т. пл. 131—132° (из воды). 0,74 *г* **XV** и 16 *мл* 47%-ного р-ра HBr кипятят 1 час, упаривают в вакууме досуха и получают **XI**, т. пл. 163—164° (из воды). Смесь 0,078 *г* **XI**, 0,16 *г* **XVIII** и 0,02 *мл* пиридина нагревают 4 мин. при 155—160°, растворяют в 2,5 *мл* 2,3 н. р-ра NaOH, подкисляют конц. HCl и отделяют **II**, выход 0,055 *г*. К 3,1 *г* **IV** в 0,1 *мл* кипящей $CH_3COOH$ добавляют 20 *мл* воды, затем 14,7 *мл* 2,9 н. р-ра $FeCl_3$, охлаждают и отделяют **III**, выход 2 *г*, т. пл. 275—277°; **IIIa**, т. пл. 238—239° (из $CH_3COOH$). Приведены кривые УФ-спектров **II**, **IIa**, **III** и **IIIa** и ИК-спектров **II**, **IIa**, **III** и **XVIa**.

Д. Витковский

**34327. Получение диарилированных β-оксиамидов и нитрилов; их дегидратация в соответствующие α-этиленовые производные. Ходкевич, Кадьо** (Préparation d'amides et de nitriles β-alcools diarylés: déshydratation en dérivés α-éthyléniques correspondants. Chodkiewicz Wladyslaw, Cadiot Paul), C. r. Acad. sci., 1956, **243**, № 3, 280—283 (франц.)

Конденсацией ароматич. кетонов ArAr′CO (**I**) с $RCH_2CONR'R''$ (**II**) и $RCH_2CN$ (**III**) получены соответствующие β-оксиамиды (**IV**) и β-оксинитрилы (**V**). Р-цию проводят при охлаждении в среде эфира или тетрагидрофурана в присутствии безводн. KOH (8 молей на 1 моль **II** и 3—4 моля на 1 моль **III**). Р-ция обратима, что подтверждается образованием **II** при взаимодействии **IV** с алкинами. При нагревании с $CH_3COOH$, содержащей немного $H_2SO_4$, **IV** и **V** дегидратируются, давая ArAr′C=C(R)CONR′R″ и ArAr′C==C(R)CN. Перечисляются **I**, в-во с активной $CH_2$-группой, выход в % и т. пл. в °C продукта конденсации, выход в % и т. пл. в °C продукта дегидратации: бензофенон (**V**), $CH_3CN$ (**VI**), 95, 140, 91, 45; флуоренон (**VII**), **VI**, 91, 110, 95, 110; *п*-$CH_3C_6H_4COC_6H_5$, **VI**, 78, 137, 94,— (т. кип. 204—207°/18 *мм*); (*п*-$CH_3OC_6H_4)_2CO$, **VI**, 84, 100, 95, 112; (*п*-$BrC_6H_4)_2CO$, **VI**, 88, 138, 92, 102;

β-$C_{10}H_7COC_6H_5$, **VI**, 93, 168, 85, 90; **V**, $CH_3CON(CH_3)_2$, 40, 104, 89, 80; **V**, N-метилпирролидон (**VIII**), 89, 85, 87, 117; **VII**, **VIII**, 77, 175, 81, 173; **V**, диметилметилсульфамид, 40, 96, —, —. П. Аронович

**34328. Изучение террамицина и родственных ему соединений. III. 6-ацетилсалициловая кислота. Хорин, Тамура, Окумура, Кугита** (テラマイシン及び關連化合物の硏究. 第 3 報. 6-Acetylsalicylic acid について. 堀井善一, 田村恭光, 奥村健太郎, 釘田博至), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1954, 74, № 5, 466—470 (японск.; рез. англ.)

При разложении 55 *г* 2-$CH_3OOC$-3-$NO_2C_6H_3COCH(COOC_2H_5)_2$ в 275 *мл* $CH_3OH$, содержащих 6 н. HCl, получено 15 *г* 6-$CH_3CO$-2-$NO_2C_6H_3COOCH_3$ (**I**), т. пл. 76,5—77,5° (из этилацетата-петр. эф.), и 3 *г* 6-$CH_3CO$-2-$NO_2C_6H_3COOH$ (**II**), т. пл. 190—194°. 0,2 *г* **II**, 0,2 *мл* $(CH_3)_2SO_4$, 0,5 *г* $K_2CO_3$ и 10 *мл* ацетона кипятят 5 час., отгоняют ацетон, получен **I**. Восстановление 7,8 *г* **I** в 60 *мл* $CH_3OH$ над Pd/C ведет к 6-$CH_3CO$-2-$NH_2C_6H_3COOCH_3$ (**III**), выход 6,2 *г*; N-ацетильное производное, т. пл. 138—139°. Из **II**, спирта и $H_2SO_4$ получен этиловый эфир **II** (**IV**), т. пл. 80,5—81,5°, соответствующий амин (**IVa**), т. пл. 66—68°. 1,8 *г* 6-$CH_3CO$-2-$NH_2C_6H_3COOH$ в 50 *мл* 10%-ной $H_2SO_4$ диазотируют, выливают в 60 *мл* 1%-ной $H_2SO_4$, кипятят 10 мин., насыщают NaCl, извлекают этилацетатом, вытяжку встряхивают с 5%-ным р-ром $NaHCO_3$, отгоняют р-ритель, получено 0,31 *г* *м*-$HOC_6H_4COCH_3$, т. пл. 94,5°; при подкислении $NaHCO_3$-р-ра HCl с последующим насыщением NaCl и извлечением этилацетатом получено 0,92 *г* ψ-6-ацетилсалициловой к-ты (**V** R = R′ = H), т. пл. 147°; **V** · $H_2O$, т. пл. 104—106°. 6 *г* **III** в 70 *мл* 15%-ной $H_2SO_4$ диазотируют, р-р выливают по каплям в 90 *мл* горячей воды, фильтруют, извлекают эфиром, встряхивают с $NaHCO_3$, получено 2,1 *г* 6-$CH_3CO$-2-$HOC_6H_3COOCH_3$ (**VI**), т. пл. 95—97°; подкисление NaHCO р-ра NCl и извлечение этилацетатом ведет к **V**, выход 1,2 *г*. При диазотировании 1 *г* **IVa** в 15 *мл* 10%-ной $H_2SO_4$ получают 0,44 *г* 6-$CH_3CO$-2-$HOC_6H_3COOC_2H_5$ (**VIa**), т. кип. 122—123°/2 *мм* (из эф. р-ра), и **V** из $NaHCO_3$-р-ра. 0,02 *г* **VIa**, 0,4 *мл* $(CH_3)_2SO_4$, 1 *г* $K_2CO_3$ и 10 *мл* ацетона кипятят 6 час. отгоняют ацетон, получают 6-$CH_3CO$-2-$CH_3OC_6H_3COOC_2H_5$ (**VII**), т. пл. 80—81° (из бзл.-петр. эф.). При метилировании 0,36 *г* **V** в 15 *мл* эфира избытком $(CH_3)_2SO_4$ получают 0,21 *г* 6-$CH_3CO$-2-$CH_3OC_6H_3COOCH_3$ (**VIIa**), т. пл. 63,5—65° (из бзл.-петр. эф.). Метилирование 0,2 *г* φ-6-ацетил-2-метоксибензойной к-ты (**V**, R = $CH_3$, R′ = H) (**VIII**), т. пл. 164—165°, в 10 *мл* эфира избытком $CH_2N_2$ ведет к 1 *г* **VIIa**, т. пл. 63—65°. 0,1 *г* **VIIa** в 6 *мл* 5%-ного NaOH нагревают 1 час при 100°, подкисляют HCl, извлекают эфиром 0,08 *г* **VIII**; аналогично из 0,1 *г* **VII** получено 0,08 *г* **VIII**. 2 *г* **V** в 10 *мл* $CH_3OH$ кипятят 2 часа при пропускании сухого HCl, отгоняют $CH_3OH$, остаток выливают в воду, извлекают эфиром 0,67 *г* метилового эфира ацетил-ψ-6-ацетилсалициловой к-ты (**V**, R = H, R′ = $CH_3$) (**X**), т. пл. 120—121°. 0,13 *г* **VIII** в 5 *мл* $CH_3OH$ кипятят 1, 5 часа при пропускании HCl (газа), получают 0,12 *г* метилового эфира ψ-6-ацетил-2-метоксибензойной к-ты (**V** R = R′ = $CH_3$) (**X**), т. пл. 119—119,5° (из петр. эф. или бзл.). При обработке 0,3 *г* **IX** в 10 *мл* эфира с избытком $CH_2N_2$ с последующей отгонкой эфира получают 0,16 *г* **X**. Сообщение II см. РЖХим, 1957, 34531.

Chem. Abstrs, 1955, 49, № 10, 6882. K. Kitsuta

**34329. Исследования в ряду α,α-дизамещенных дикарбоновых кислот и их производных. VI. α,α-Дифениладипиновая кислота и ее производные. Сальмон-Леганьёр, Невё** (Recherches dans la série des diacides αα-disubstitués et de leurs dérivés. VI. L'acide αα-diphenyladipique et ses dérivés. Salmon-Legagneur François, Neveu Cécile, m-me), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 6, 929—937 (франц.)

Описаны синтез и свойства α,α-дифениладипиновой к-ты (**I**) и ее производных. Расстояние между COOH-группами в **I**, вычисленное на основании констант диссоциации (КД) по ф-ле Бьеррума (см. сообщение V, РЖХим, 1957, 3914), равно 6,7 Å, т. е. наличие α,α-заместителей в адипиновой к-те вызывает сближение COOH-групп, что подтверждается также хим. свойствами **I**. 202 *г* $Br(CH_2)_3Br$ (**II**), 33 *г* KCN и 500 *мл* $CH_3OH$ кипятят 2 дня, отгоняют $CH_3OH$, разбавляют водой и выделяют перегонкой 60% **II** и $Br(CH_2)_3CN$ (**III**), выход 14%, т. кип. 106°/15 *мм*. 0,1 моля $(C_6H_5)_2CHCN$ (**IV**), 0,15 моля $NaNH_2$ и 200 *мл* $C_6H_6$ кипятят 2 часа, охлаждают, прибавляют 0,1 моля **III**, нагревают 2 часа, промывают водой, отгоняют $C_6H_6$ и после промывки $CCl_4$ получают 5-циано-2,2-дифенилциклопентанимин (**V**), выход 65%, т. пл. 147—148° (из сп.). 0,1 моля **IV**, 0,1 моля $NaNH_2$, 0,1 моля **III** и 200 *мл* $C_6H_6$ кипятят 3—4 часа, получают $CNC(C_6H_5)_2(CH_2)_3CN$ (**VI**), выход 55%, т. пл. 66—67° (из $CH_3OH$). 2 *г* **V**, 10 *г* KOH и 80 *мл* спирта нагревают 30 час., выделяют 1,4 *г* амида 3,3-дифенилциклопентанимин-2-карбоновой-1 к-ты (**VII**), т. пл. 232—233° (из 60%-ного сп.). 4 *г* **VII** нагревают 15 час. с 20 *г* KOH, 5 *мл* воды и 100 *мл* н-$C_3H_7OH$, выход $H_2NCOC(C_6H_5)_2(CH)_3COOH$ (**VIII**) 3 *г*, т. пл. 183—184°; **VIII** · $H_2O$, т. пл. 105° (из 60%-ного сп.). **VIII** не удается омылить в **I**. Метиловый эфир **VIII**, т. пл. 122—124° (из 50%-ного сп.). 10 *г* **V**, 30 *г* KOH, 15 *мл* воды и 300 *мл* $CH_2OHCH_2OH$ кипятят 40 час., получают смесь **I**, **VIII** и $(C_6H_5)_2CH(CH_2)_3COOH$ (**IX**), обработкой $CCl_4$ выделяют **I** (не растворяется в $CCl_4$), выход 60%, т. пл. 174—175° (из 50%-ного сп.); растворимость в воде $6{,}7 \cdot 10^{-4}$ *моля/л*, КД при 20° $6{,}8 \cdot 10^{-5}$ и $4 \cdot 10^{-6}$. Омылением **VI** водно-спирт. KOH получают с хорошим выходом $CNC(C_6H_5)_2(CH_2)_3COOH$ (**X**), т. пл. 185—187° (из разб. сп.). 1 *г* **VI** нагревают 15 мин. с 85%-ной $H_2SO_4$, выход $CNC(C_6H_5)_2(CH_2)_3CONH_2$ 0,5 *г*, т. пл. 115—116° (из сп.). При длительном нагревании **VI** с 90%-ной $H_2SO_4$ образуется небольшое кол-во диамида **I**, т. пл. 183—185° (из сп.). 3 *г* **X**, 6 *г* KOH, 60 *мл* $CH_2OHCH_2OH$ и 5 *мл* воды кипятят 60 час., выделяют 30% **I** и 46% **IX**. Нагреванием **I** с $CH_3COCl$ или $(CH_3CO)_2O$ не удается получить ангидрида **I** в чистом виде, он содержит, вероятно, примесь $CH_3COOCOC(C_6H_5)_2(CH_2)_3COOCOCH_3$. 10 *г* **I** и 25 *мл* $(CH_3CO)_2O$ кипятят 2 часа и перегоняют, получают 2,2-дифенилциклопентанон, выход 65—75%, т. пл. 87—88° (из сп.); оксим, т. пл. 171—172° (из сп.); семикарбазон, т. пл. 245° (из сп.). 2 *г* **I**, 40 *мл* $CH_3OH$ и 1 *мл* $H_2SO_4$ нагревают 6 час., выделяют 0,3 *г* $CH_3OOCC(C_6H_5)_2(CH_2)_3COOCH_3$ (**XI**) и 1,6 *г* $HOOCC(C_6H_5)_2(CH_2)_3COOCH_3$ (**XII**) т. пл. 82—85° (из 30%-ного сп.), КД при 20° $5{,}5 \cdot 10^{-5}$. Так же синтезируют δ-этиловый эфир **I**, т. пл. 112—113° (из 70%-ного сп.). Этерификацией **XII** $(CH_3)_2SO_4$ получают **XI**, т. пл. 77—78° (из 80%-ного $CH_3OH$). К смеси 0,1 моля **XI** и 0,1 моля NaOH, растворенного в миним. кол-ве воды, добавляют $CH_3OH$ до растворения и кипятят 30 мин., выделяют $CH_3OOCC(C_6H_5)_2(CH_2)_3COOH$, т. пл. 105—106° (из 80%-ного сп.), КД $1{,}44 \cdot 10^{-5}$. α-Этиловый и диэтиловый эфиры **I** не удалось получить в кристаллич. виде. Восстановлением $(C_6H_5)_2CHCH_2COOC_2H_5$ (т. кип. 192°/11 *мм*) Na + + $C_2H_5OH$ получают $(C_6H_5)_2CHCH_2CH_2OH$ (**XIII**), выход 75%, т. кип. 192—193°/11 *мм*. **XIII** превращают на-

греванием с HBr в 1-бром-3,3-дифенилпропан (XIV), выход 86%, т. пл. 45° (из сп.). Конденсацией **XIV** с $NaHC(COOC_2H_5)_2$ получают $(C_6H_5)_2CH(CH_2)_2CH(COOH)_2$ (**XV**), выход 80%, т. пл. 186—188° (из сп.). **XV** при 220—222° превращается в **IX**, т. пл. 89—90° (из 80%-ного сп.). П. Аронович

34330. **Исследования в ряду α,α- дизамещенных дикарбоновых кислот и их производных. VII. α-Полифенилпимелиновые кислоты и их производные. Сальмон-Леганьёр** (Recherches dans la série des diacides α,α-disubstitues et de leurs dérivés. VII. Les acides α-polyphenylpiméliques et leurs dérivés. Salmon-Legagneur François), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 8—9, 1263—1270 (франц.)

Описаны не сообщавшиеся ранее (см. РЖХим, 1957, 3914) детали синтеза α,α-дифенилпимелиновой к-ты (**I**), исходя из $Br(CH_2)_3Br$ (**II**) или $Cl(CH_2)_4Cl$ (**III**), получение ε-метилового (**Iа**), α-метилового (**Iб**) и диметилового (**Iв**) эфиров **I** и превращение **I** при нагревании с $(CH_3CO)_2O$ в α,α-дифенилциклогексанон (**IV**), а также получение α,α'-дифенил-(**V**), α, α, α-трифенил-(**VI**) и α, α, α', α'-тетрафенил-(**VII**)-пимелиновых к-т. Р-цией **II** с $NaCH(COOC_2H_5)_2$ (**VIII**) синтезирован γ-бромпропилмалоновый эфир (**IX**), конденсированный в присутствии $NaNH_2$ с дифенилацетонитрилом (**X**) в эфир, гидролизом которого получена 5,5-дифенил-5-цианопентандикарбоновая-1,1 к-та (**XI**), декарбоксилированная в 6,6-дифенил-6-цианогексановую к-ту (**XII**); с лучшим выходом **XII** синтезирована нагреванием **IX** с 48%-ным р-ром HBr, причем в результате гидролиза и декарбоксилирования получена δ-бромвалериановая к-та (**XIII**), эфир которой (**XIIIа**) конденсирован с Na-производным **X** (**Xа**) в эфир **XII**. **XII** гидролизован нагреванием с KOH в этиленгликоле в **I**, причем образуется также с незначительным выходом 6,6-дифенилкапроновая к-та (**XIV**). Конденсацией **III** с KCN в спирт. р-ре получен δ-хлорвалеронитрил (**XV**), превращенный взаимодействием с **X** в 1,1-дифенил-1,5-дицианопентан (**XVI**), гидролизующийся водно-спирт. р-ром KOH, а затем гликолятом в **I**, а при растворении в теплой 85%-ной $H_2SO_4$ превращающийся в амид **XII**, т. пл. 152° (из сп.); общий выход **I** достигает 33%, считая на **III**; или 11,5%, считая на **II**. Если при конденсации **X** с **XV** применяется значительный избыток $NaNH_2$, то образуется 6-циано-2,2-дифенилциклогексанимин (**XVII**), полученный также при нагревании **XVI** (3 часа, 100°) с *трет*-бутилатом Na; **XVII** гидролизуется гликолятом Na в неопределяемые продукты, а при нагревании со смесью (1:1) конц. $H_2SO_4$ и $CH_3COOH$ превращается в **IV**. **V**, т. пл. 143—145° (из сп.), синтезирована декарбоксилированием при 160—180° 1,5-дифенилпентантетракарбоновой-1,1,5,5 к-ты, полученной щел. гидролизом ее тетраэтилового эфира (**XVIII**), образующегося при конденсации **II** с Na-производным фенилмалонового эфира (**XIX**), причем получается также диэтиловый эфир 4-бром-1-фенилбутандикарбоновой-1,1 к-ты (**XX**), который, реагируя с **Xа**, дает диэтиловый эфир 1,5,5-трифенил-5-цианопентандикарбоновой-1,1 к-ты (**XXI**), гидролизованной и декарбоксилированной в 1,5,5-трифенил-1-цианокапроновую к-ту (**XXII**), омылением которой гликолятом K получена **VI**, выход 47,5%, т. пл. 180—182° (из $CCl_4$), легко превращающаяся при нагревании до т-ры плавления в монокарбоновую к-ту. **VII** получена конденсацией 1 моля **II** с 2 молями **Xа** и гидролизом образующегося 1,1,5,5-тетрафенил-1,5-дицианопентана (**XXIII**) гликолятом K. Смесь **VIII** (из 12 *г* Na, 160 *мл* спирта и 1 моля малонового эфира) и 0,54 моля **II** в 150 *мл* эфира оставляют на 48 час. при 20°, смешивают с водой, органич. слой перегоняют и получают **IX**, выход 31%, т. кип. 167°/13 *мм*, и тетраэтиловый эфир пентантетракарбоновой-1,1,5,5 к-ты, выход 30 *г*, т. кип. 215°/13 *мм*. 14,5 *г* **X**, 4 *г* $NaNH_2$ и 0,2 *л* $C_6H_6$ кипятят 1,5 часа, добавляют 22 *г* **IX**, кипятят 3 часа, смешивают с водой, от органич. слоя отгоняют $C_6H_6$ и **X**, остаток гидролизуют спирт. р-ром KOH, разбавляют водой, подкисляют HCl и отделяют **XI**, выход 2—3 *г*, т. пл. 132° (из водн. сп.). Смесь 45 *г* **IX** и 45 *г* 48%-ного раствора HBr медленно перегоняют 4 часа, восполняя отгоняющуюся к-ту, разбавляют водой и извлекают эфиром **XII**, выход 73%, т. кип. 145°/8 *мм*. Из 10 *г* **X**, 3 *г* $NaNH_2$, 150 *мл* $C_6H_6$ и 10 *г* **XIIIа** получают (см. **XI**) **XII**, выход 66%, т. пл. 122—123° (из водн. сп.). 6 *г* **XII**, 12 *г* KOH, 120 *мл* этиленгликоля и 6 *мл* воды кипятят 50—60 час., продукт разделяют фракционным растворением в разб. р-ре $Na_2CO_3$ и получают **I**, выход 80%, т. пл. 160° (из сп.) и **XIV**, выход 0,3 *г*, т. пл. 91—92° (из сп.). Смесь **I** с избытком $CH_3OH$ и несколькими каплями $H_2SO_4$ кипятят 6 час. и получают **Iа**, выход 75—80%, т. пл. 85—86° (из $CH_3OH$). Р-р 2 *г* **Iа** в $CH_3OH$ нейтрализуют 2н. р-ром NaOH, метилируют $(CH_3)_2SO_4$ в **Iв**, т. пл. 80° (из водн. сп.). К р-ру **Iв** в 20-кратном объеме спирта добавляют $^2/_3$ рассчитанного кол-ва конц. р-ра NaOH, нагревают 24 часа при 40° и выделяют **Iб**, т. пл. 88—89° (из 50%-ного сп.). 80 *г* **III** и 21 *г* KCN в 0,3 *л* 30%-ного спирта кипятят 20 час., продукт перегоняют и получают **XV**, выход 53%, т. кип. 105°/13 *мм*. 0,1 моля **X** и 0,125 моля $NaNH_2$ в 0,2 *л* $C_6H_6$ конденсируют (см. **XI**) с 0,1 моля **XV**, продукт перегоняют и получают **XVI**, выход 79%, т. кип. 229°/2 *мм*, т. пл. 73—74° (из сп.). При применении на 0,1 моля **X** и **XV** 0,175 моля $NaNH_2$ образуется **XVII**, т. пл. 171° (из $CH_3OH$). 8 *г* **I** и 25 *мл* $(CH_3CO)_2O$ нагревают 3 часа, отгоняют избыток $(CH_3CO)_2O$. остаток перегоняют при 2 *мм* и получают **IV**, выход 78%, т. пл. 100—101° (из сп.); оксим, т. пл. 210° (из сп.); семикарбазон, т. пл. 227—228°. Смесь **XIX** (из 6 *г* Na, 80 *мл* спирта и 0,5 моля фенилмалонового эфира) и 0,25 моля **II** оставляют на 2 дня и получают **XVIII**, выход 23 *г*, т. кип. 268°/4—5 *мм*, и **XX**, выход 18 *г*, т. кип. 211°/4—5 *мм*. Из 12 *г* **X**, 3,5 *г* $NaNH_2$ и 18 *г* **XX** получают **XXI**, выход 22 *г*, который нагревают с спирт. р-ром KOH и получают **XXII**, т. пл. 148° (из разб. сп.). Из 0,1 моля **X** и 5 *г* $NaNH_2$ в 0,1 *л* $C_6H_6$ и 0,06 моля **II** получают **XXIII**, выход 52%, т. пл. 117° (из сп.). 2 *г* **XXIII**, 10 *г* KOH, 2 *мл* воды и 0,1 *л* гликоля нагревают 6 час. и получают **VII**, т. пл. 245—246° (из сп.). Д. В.

34331. **Исследования в ряду α,α-дизамещенных дикарбоновых кислот и их производных. VIII. α,α-Дифенилсубероновая, α,α-дифенилазелаиновая и α,α-дифенилсебациновая кислоты. Сальмон-Леганьёр, Невё** (Recherches dans la série des diacides α,α-disubstitués et de leurs dérivés. VIII. Les acides α,α-diphénylsubérique, α,α-diphénylazélaïque et α,α-diphénylsébacique. Salmon-Legagneur François, Neveu Cécile, m-me), Bull. Soc. chim. France., 1956, № 10, 1345—1350 (франц.)

Описаны синтезы α,α-дифенилсубероновой (**I**), α,α-дифенилазелаиновой (**II**) и α,α-дифенилсебациновой (**III**) к-т, их диметиловых эфиров (**Iа—IIIа**) и монометиловых эфиров, $HOOCC(C_6H_5)_2(CH_2)_n COOCH_3$, $n = 5$ (**Iб**), $n = 6$ (**IIб**), $n = 7$ (**IIIб**), и $COOCH_3C(C_6H_2)_5(CH_2)_n$ CH₃OH). 8 *г* **I** и 25 *мл* $(CH_3CO)_2O$, остаток перегоняют -COOH, $n = 5$ (**Iв**), $n = 6$ (**IIв**), $n = 7$ (**IIIв**). Для получения **I** бромистый пентаметилен (**IV**) нагреванием с KCN превращен в 1-бром-5-цианопентан (**V**), который конденсирован с Na-производным дифенилацетонитрила (**VI**) в 1,1-дифенил-1,6-дицианогексан (**VII**), гидролизованный спирт. р-ром KOH в ω,ω-дифенил-ω-цианоэнантовую к-ту (**VIII**), превращенную длительным кипячением с р-ром KOH в этиленгликоле в **I**. **III** синтезирована конденсацией 1,6-дибромгексана

(IX) с малоновым эфиром (X) в 6-бромгексилмалоновый эфир (XI), гидролизированный и декарбоксилированный действием 48%-ной HBr в ω-бромкаприловую к-ту (XII), этиловый эфир которой (XIIa) конденсирован с VI в эфир ω-циано-ω,ω-дифенилпеларгоновой к-ты (XIII), гидролизованный в III. II синтезирована обоими способами, исходя из IX или IV, причем общий выход по первому способу составил 49,5%, а по второму 25,6% из расчета на исходные IX или IV. В отличие от низших к-т этого ряда, образующих при перегонке с $(CH_3CO)_2O$ соответствующие циклич. кетоны, I—III в этих условиях разлагаются в неидентифицируемые в-ва. 100 г IV, 16,5 г KCN и 230 *мл* $CH_3OH$ нагревают 20 час. при 70° и получают V, выход 18 г, т. кип. 134°/13 *мм*. Из 0,1 моля V и 0,1 моля VI в 0,2 *л* $C_6H_6$ получают (см. пред. реф.) VII, выход 83%, т. пл. 69—70° (из сп.), 10 г VIII (т. пл. 125—126° (из сп.); метиловый эфир, т. пл. 69° (из сп.)), 20 г KOH, 0,2 *л* этиленгликоля и 10 *мл* воды кипятят 60 час. и выделяют I, выход 88%, т. пл. 130—131°, или гидролизуют в аналогичных условиях VII и получают I, выход 92%. Р-р 6,5 г Na в 80 *мл* спирта и 0,43 моля X нагревают 1 час при 60°, добавляют при 20° 0,35 моля IX, оставляют на 48 час. при —5°, затем на несколько часов при 20° и получают XI, выход 60%, т. кип. 164°/3 *мм*, который гидролизуют (см. часть VII) в XII, т. пл. 37°. Конденсируют VI (из 0,1 моля $(C_6H_5)_2CHCN$ и 0,14 моля $NaNH_2$) и 0,1 моля XIIa (т. кип. 138—142°/3 *мм*), продукт гидролизуют спирт. р-ром KOH и получают XIII, выход 71,6%, т. пл. 76—77° (из 60%-ного сп.), который гидролизуют в III, выход 74%, т. пл. 120—121° (из 60%-ного сп.). Аналогично получают (указаны в-во, выход в % и т. пл. в °C или т. кип. в °C/*мм*): $Br(CH_2)_6CN$, 77, 140/11; $(C_6H_5)_2C(CN)(CH_2)_6CN$, 77, 68—70 (из $CH_3OH$), причем образуется также 1,1,8,8-тетрафенил-1,8-дицианооктан, выход 5—7%, т. пл. 205° (из $CH_3COOH$); $(C_6H_5)_2C(CN)(CH_2)_6COOH$, 96—97 (из 60%-ного сп.), и II, 83,5, 147 (из 70%-ного сп.), или $Br(CH_2)_5CH(COOC_2H_5)_2$, 45, 159—161/3; $Br(CH_2)_6COOH$, 99,5, 30—31; $Br(CH_2)_6COOC_2H_5$, 74,5, 137—139/3; $(C_6H_5)_2C(CN)(CH_2)_6COOC_2H_5$, 80, 96—97° (из 60%-ного сп.), и II, 99, 1,— I, II или III кипятят 6 час. с $CH_3OH$ в присутствии $H_2SO_4$ и выделяют (указаны в-во, т. пл. в °C): Iб, 79—80 (из эф.-петр. эф.), IIб 98—99 (из $CH_3OH$) или IIIб, 59 (из эф.-петр. эф.). Iб—IIIб этерифицируют $(CH_3)_2SO_4$ и получают Ia, т. пл. 42—43 (из 30%-ного $CH_3OH$), IIa, т. пл. 46—47 (из 30%-ного $CH_3OH$) или IIIa, т. кип. 218°/1 *мм*. Метанольный р-р 2 г IIa и 2/3 кол-ва 2 н. р-ра NaOH, рассчитанного для гидролиза 1 эфирной группы, оставляют на 24 часа при 30—40°, разбавляют водой, отделяют IIa, р-р подкисляют и получают Iв, выход 60%, т. пл. 89—90° (из сп.); аналогично получают IIв, т. пл. 88—89° (из сп.), и IIIв, т. пл. 75° (из 60%-ного $CH_3OH$). Д. Витковский

**34332. О нитрозосоединениях. Сообщение V. Действие нитрозилхлорида или окиси азота на циклогексилмагнийхлорид и бензилмагнийхлорид.** Мюллер, Мецгер (Über Nitrosoverbindungen, V. Mitteilung: Einwirkung von Nitrosylchlorid oder Stickstoffmonoxyd auf Cyclohexylmagnesiumchlorid und auf Benzylmagnesiumchlorid. Müller Eugen, Metzger Horst), Chem. Ber., 1956, 89, № 2, 396—406 (нем.)

Изучено взаимодействие циклогексилмагнийхлорида (I) и бензилмагнийхлорида (II) с NOCl и NO. При взаимодействии I с NOCl образуется N-нитрозо-N-циклогексилгидроксиламин (III), который также получается нитрозированием N-циклогексилгидроксиламина (IV). Одновременно образуется IV. III самопроизвольно с сильным газовыделением превращается в *бис*-(нитрозоциклогексан) (V). Превращение ускоряется следами $HNO_3$. При взаимодействии II с NOCl образуются N-нитрозо-N-бензилгидроксиламин (VI), N-бензилгидроксиламин (VII) и NN-дибензилгидроксиламин (VIII). III и VI дают соли с аминами и трудно растворимые соли с $Cu^{2+}$, с $Fe^{3+}$, с $Co^{2+}$ и другими металлами. Cu-соль III может быть применена для весового определения $Cu^{+2}$. К р-ру 0,102 моля NOCl в 70 *мл* абс. эфира добавляют при —30° эфирный р-р I ($\sim$0,155 моля), выделившийся при 0° осадок (24,9 г) обрабатывают при охлаждении разб. HCl, извлекают эфиром и пропусканием $NH_3$ осаждают $NH_4$-соль VI, выход 51%, т. пл. 136—137° (из петр. эф.). При подкислении получают III, выход 89%, т. пл. 44—45° (из $C_6H_{12}$) (неустойчив), и IV, выход 19%, т. пл. 137—138° (из петр. эф.). При попытках выделения III непосредственно из эфирного р-ра получают V. К р-ру 0,29 г III в абс. эфире добавляют эфирный р-р 0,2 г $C_6H_{11}NH_2$, выход соли 96%, т. пл. 164—165° (разл.; из сп.). Аналогично получают соли с $CH_3NH_2$ и $(C_6H_{11})_2NH$, т. пл. 144—146° и 144—145° соответственно. В 100 *мл* 1,05 н. эфирного р-ра I пропускают при перемешивании и охлаждении за 1 час 6,5 *л* NO, получают 20% III. Аналогично выделяют 6% IV. К р-ру 1,15 г IV в разб. HCl при охлаждении добавляют водн. р-р 0,7 г $NaNO_2$, через 15 мин. экстрагируют эфиром, выход III 15%. К 0,344 г II в 3 *мл* лед. $CH_3COOH$ при охлаждении добавляют каплю конц. $HNO_3$. После выделения газа (27% $N_2O$, 68% $N_2$ и 5% $O_2$) смесь разбавляют 50 *мл* $H_2O$ и экстрагируют эфиром, выход V 26%, т. пл. 116—117° (из ацетона). К р-ру 0,093 моля NOCl в 150 *мл* эфира при т-ре от —30 до —40° добавляют $\sim$0,12 моля II; дальнейшая обработка как в случае III и IV, выход $NH_4$-соли VI, (XI) 46%, т. пл. 139—141° (разл.). Соли VI с $CH_3NH_2$, $C_6H_{11}NH_2$ и $(C_6H_{11})_2NH$ имеют соответственно т. пл. 136—138°, 163—164° и 142—143° (разл.). При подкислении водн. р-ра 3,55 г IX выпадает 0,14 г хлоргидрата VIII, т. пл. 178—179° (из ацетона). Фильтрат экстрагируют эфиром, выход VI 86%, т. пл. 74—76°. Водн. р-р нейтрализуют содой и экстрагируют эфиром, получают VII, выход 12%, т. пл. 55,5—56,5° (из петр. эф.). При действии на р-р VII в разб. HCl Br-воды образуется *бис*-(ω-нитрозотолуол). Эфирный р-р после отделения IX содержит бензальдегид и дибензил. В 150 *мл* эфирного р-ра II (0,065 моля) пропускают NO $\sim$50 мин. со скоростью 6,5 *л/час*. По окончании р-ции быстро отделяют осадок в токе $N_2$. Дальнейшая обработка аналогична предыдущему опыту, выход IX 18%. Получен также хлоргидрат VIII (0,43 г). Водн. слой нейтрализуют содой и выделяют 0,22 г VIII, т. пл. 122—123° (из петр. эф.). Приведены кривые УФ-спектров III, VI и их циклогексиламмониевых солей, а также ИК-спектры III и VI. Сообщ. IV РЖХим, 1957, 4289. Э. Б.

**34333. Нитропроизводные 1-фенил- и 1-(*п*-хлорфенил)-2,2,2-трихлорэтанола.** Вейхет, Годрова (Nitroderiváty 1-fenyl- a 1-(*p*-chlorfenyl)-2,2,2-trichlorethanolu. Weichet Jaroslav, Hodrová Jarmila), Chem. listy, 1956, 50, № 6, 931—936 (чеш.)

С целью исследования влияния одной или нескольких нитрогрупп на инсектицидную активность получены нитропроизводные 1-(*п*-хлорфенил)-2,2,2-трихлорэтанола (I) (см. Ettel V., Weichet J., Сб. чехосл. хим. работ, 1950, 15, 521) и его ацетата, а также 1-фенил-2,2,2-трихлорэтанола (II) и его ацетата. Установлено, что в жестких условиях, наряду с нитрованием в ядро, происходит также этерификация азотной к-той. Из реакционной смеси после нитрования I выделен 1-(3',5'-динитро-4'-хлорфенил)-1,2,2,2-тетрахлорэтан (III). 25 *мл* конц. $H_2SO_4$ добавляли по каплям (< 25°) к р-ру 23,5 г ацетата II в 20 *мл* $CH_3COOH$ и 25 *мл* $HNO_3$(*d* 1,5); через 6 час. ($\sim$20°) выливали на лед, отфильтровывали, осадок растворяли при нагревании в 30 *мл* $CH_3OH$, охлаждением выделяли 70% в-ва с т. пл. 85—100°, к которому прибавляли 55 *мл* $CH_3OH$, нагревали до кипения и отфильтровывали горячим от нерас-

творенного неочищ. (3,8 *г*) ацетата 1-(4′-нитрофенил)-2,2,2-трихлорэтанола (**IV**, ацетат **V**), т. пл. 152—153° (из $CH_3OH$); охлаждением получено 10 *г* неочищ. ацетата 1-(3′-нитрофенил)-2,2,2-трихлорэтанола (**VI**), т. пл. 98° (из $CH_3OH$), наряду с **V**; кипячением 3 часа 4,8 *г* **V** 30 *мл* $CH_3OH$ с 0,5 *г* KOH в 5 *мл* воды, выливанием на лед и отфильтровыванием получен **IV**, выход неочищ. 94%, т. пл. 109° (из гептана); тот же продукт получен из 5,5 *г* **V** в 30 *мл* $CH_3OH$ кипячением в течение 5 час. с 6 *мл* HCl (*d* 1,18) с последующим выливанием на лед и кристаллизацией из смеси $CH_3OH$-вода, 1 : 1. Кипячением 3 часа 4,5 *г* **IV** в 20 *мл* $CH_3COOH$ с 2,5 *г* $CrO_3$ и выливанием на лед получен *п*-нитрофенилтрихлорметилкетон (**VII**); **VII**·$2H_2O$, т. пл. 104—106° (частичное разл.; из 50%-ной $CH_3COOH$). Нагреванием 0,7 *г* **VII** с 10 *мл* 1 н. NaOH до кипения и подкислением получена *п*-нитробензойная к-та, выход 47%, т. пл. 240° (из сп.). Омылением **VI** спирт. HCl (газом) получен 1-(3′-нитрофенил)-2,2,2-трихлорэтанол (**VIII**), выход неочищ. 95%, т. пл. 92° (бзл.-гептан, 1 : 1). Аналогично **VII** из **VIII** получен *м*-нитрофенилтрихлорметилкетон, т. пл. 74—76° (из *н*-гептана), который при действии 1 н. NaOH дает *м*-нитробензойную к-ту, т. пл. 140°. Прибавлением по каплям р-ра 11 *г* **II** в 25 *мл* $HNO_3$ (*d* 1,5) в смесь 15 *мл* $HNO_3$ (*d* 1,5) и 23 *мл* конц. $H_2SO_4$ (5 час., 60°), выливанием на лед и добавлением 10 *мл* $CH_3OH$ получен нитрат 1-(3′,5′-динитрофенил)-2,2,2-трихлорэтанола (**IX**), выход неочищ. 4 *г*, т. пл. 118° (из $CH_3OH$); из маточных р-ров повторной кристаллизацией выделен еще 1-(3′,5′-динитрофенил)-2,2,2-трихлорэтанол (**X**), выход 2,5 *г*, т. пл. 182—183°. Нагреванием 5 час. 2 *г* **IX** с 10 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 1 каплей конц. $H_2SO_4$ и выливанием на лед получен ацетат **X** (**XI**), выход неочищ. 2 *г*, т. пл. 152° (из $CH_3OH$). **X** получен омылением **XI** метанольным HCl (газом), а также нитрованием 20 *г* **III** аналогично **IX**, но при 70°, с выходом 6 *г* неочищ. **X**. Окислением 2 *г* **X** аналогично **VII** получен 3,5-динитрофенилтрихлорметилкетон, выход неочищ. 1,6 *г*, т. пл. 120—123°, дающий при действии водн. NaOH 3,5-динитробензойную к-ту, т. пл. 204—206°. Прибавлением 20,5 *г* ацетата **I** (за 20 мин.) в 40 *мл* $HNO_3$ (*d* 1,5), перемешиванием 2 часа (40°) с последующим выливанием на лед и добавлением к неочищ. продукту 10 *мл* $CH_3OH$ получен ацетат 1-(3′-нитро-4′-хлорфенил)-2,2,2-трихлорэтанола (**XII**, ацетат **XIII**), выход **XIII** 60%, т. пл. 99° (из $CH_3OH$). Омылением **XIII** получен **XII**, т. пл. 107° (из $CH_3OH$). Окислением **XII** аналогично **VII** образуется 3-нитро-4-хлорфенилтрихлорметилкетон, т. пл. 32—34° (над $P_2O_5$), дающий действием водн. NaOH 3-нитро-4-хлорбензойную к-ту, т. пл. 182°. Нитрованием **I** аналогично **IX** получен нитрат 1-(3′,5′-динитро-4′-хлорфенил)-2,2,2-трихлорэтанола (**XIV**, нитрат **XV**); **XV**, т. пл. 158° (из $CH_3OH$). Действием $(CH_3CO)_2O$ на 3,5 *г* **XV** получен ацетат **XIV** (**XVI**), выход неочищ. **XVI** 3,5 *г*, т. пл. 143° (из сп.). Деацетилированием 1,8 *г* **XVI** получен **XIV**, выход неочищ. 1,4 *г*, т. пл. 154° (из сп.). Упариванием маточных р-ров после **XV** и кристаллизацией получен **III**, т. пл. 127° (из $CH_3OH$). Кипячением 30 мин. 2 *г* $PCl_5$ с р-ром 3 *г* **XII** в 3 *мл* $CCl_4$, отгонкой в вакууме, выливанием на лед и кристаллизацией получен 1-(3′-нитро-4′-хлорфенил)-1,2,2,2-тетрахлорэтан (**XVII**), т. пл. 72°. Кипячением р-ра 0,15 *г* KOH в 1 *мл* воды с р-ром 0,9 *г* **XVII** в 5 *мл* спирта, разбавлением водой и кристаллизацией выделившегося в-ва получен 1-(3′-нитро-4′-хлорфенил)-1,2,2-трихлорэтилен, выход неочищ. 0,6 *г*, т. пл. 87° (из 70%-ного $CH_3OH$). Karel Hejno

**34334. 4-диметиламинобензальдегид. Часть II.—** (4-dimethylaminobenzaldehyde. Part. II.—), Lab. Practice, 1956, **5**, № 7, 259—261, 266 (англ.)

Обзор. Библ. 87 назв. Часть I см. РЖХим, 1957, 861.

**34335. Исследование стильбенов. II. Получение стильбеновых производных ряда адреналина. Д р е ф а л ь, Ф и ш е р** (Untersuchungen über Stilbene. II. Mitteilund. Die Darstellung von Stilbenderivaten der Andrenalin-Reihe. D r e f a h l G ü n t h e r, F i s c h e r F r i e d r i c h), Liebigs Ann. Chem., 1956, **598**, № 3, 167—173 (нем.)

Конденсируют *n*-$CH_3CONHCHRCH(OH)C_6H_4CH_2COOH$ (**I**) с ароматич. альдегидами 3-R′-4-R″$C_6H_3CHO$ (**II**), декарбоксилируют полученные 3-R′-4-R″$C_6H_3CH$ = = $C(COOH)C_6H_4CHOHCHRNHCOCH_3$ (**III**) и омылением 3-R′-4-R″$C_6H_3CH = CHC_6H_4CHOHCHRNHCOCH_3$ (**IV**) получают стильбеновые производные ряда адреналина 3-R′-4-R″-$C_6H_3CH{=}CHC_6H_4CHOHCHRNH_2$ (**V**). Из **II**, где R′ = R″ = OH, более высокие выходы **III** получают при конденсации с Na-солью **I**, а из **II**, с защищенными HO-группами или защищенной только в пара-положении, при конденсации с хлоргидратом свободного основания **I** в присутствии 2 молекул $CH_3COOK$. Пиперональ (**VI**) конденсирует также с *n*-$NaOOCC_6H_4CONHCH_2CHOHC_6H_4CH_2COONa$ и выделяют $(CH_2O_2)C_6H_3CH$= = $CHC_6H_4CHOHCH_2NHCOC_6H_4COOH$ с выходом 19%. 1 *г* Na-соли **I** (R = H), 0,67 *г* **VI** и 5 *мл* $(CH_3CO)_2O$ нагревают 7 час. при 160°, получают **III** (R′, R″ = = $OCH_2O$, R = H), выход 20%, т. пл. 227° (из разб. $CH_3COOH$). Аналогично получают **III** (R = H, R′ = OH, R″ = $OCH_3$), выход 20%, т. пл. 230°; **III** (R = H, R′ = $OCH_3$, R″ = OH), выход 20%, т. пл. 172°; **III** (R = H, R′ = R″ = OH), выход 7%, т. пл. 51°; **III**, (R = H, R′ = H, R″ = $OCH_3$), выход 29%, т. пл. 157°; **III** (R = H, R′ = H, R″ = OH), выход 38%, т. пл. 169°. Нагревают 0,85 *г* хлоргидрата основания **I** (R = H) с 0,6 *г* **VI**, 0,7 *г* $CH_3COOK$ и 5 *мл* $(CH_3CO)_2O$ 7 час. при 160°, получают **III** (R = H, R′,R″ = $OCH_2O$), выход 22%. Аналогично получают **III** (R = H, R′ = OH, R″ = $OCH_3$), 19%; **III** (R = H, R′ = $OCH_3$, R″ = OH), 8%; **III** (R = H, R′ = R″ = OH), 39%, а также **III** (R = $CH_3$, R′,R″ = = $OCH_2O$), выход 22%, т. пл. 229° (из $CH_3COOH$); **III** (R = $CH_3$, R′ = R″ = OH), выход 10%, т. пл. 108°, **III** (R = $CH_3$, R′ = R″ = H), выход 25%, т. пл. 113°. В случае **III** (R = H, R′ = R″ = OH) и **III** (R = H, R′ = H, R″ = OH) по этому способу получают смолу. Декарбоксилируют нагреванием 1 ч. **III** с 1 ч. Cu и 40 ч. хинолина 4 мин. при 260° и 2 мин. при 240°. Получают **IV** (R = H; R′, R″ = $OCH_2O$), выход 23%, т. пл. 192°, **IV** (R = H, R′ = H, R″ = $OCH_3$), выход 20%, т. пл. 124°; **IV** (R = H, R′ = OH, R″ = $OCH_3$), выход 18%, т. пл. 203°; **IV** (R = H, R′ = $OCH_3$, R″ = OH), выход 15%, т. пл. 144°; **IV** (R = H, R′ = H, R″ = OH), выход 11%, т. пл. 132°, и **IV** (R = H, R′ = R″ = OH), сироп, а также **IV** (R = $CH_3$, R′,R″ = $OCH_2O$), выход 16%, т. пл. 211°; **IV** (R = $CH_3$ R′ = R″ = H), выход 20%, т. пл. 71°; **IV** (R = $CH_3$, R′ = R″ = OH), выход 15%, т. пл. 63°. Омыляют 1 ч. **IV** кипячением со 100 ч. 10%-ной HCl до растворения (1—5 час.), получают **V** с выходом 60—80%; **V** (R = H. R′,R″ = $OCH_2O$), т. пл. 224° (разл.; из $CH_3COOH$); **V** (R = H, R′ = H, R″ = $OCH_3$), т. пл. 179° (из воды); **V** (R = H, R′ = OH, R″ = $OCH_3$), т. пл. 255° (из воды); **V** (R = H, R′ = $OCH_3$, R″ = OH), т. пл. 210° (из воды); **V** (R = H, R′ = H, R″ = OH), т. пл. 181° (из воды); **V** (R = H, R′ = R″ = = OH), т. пл. 153° (из сп.); **V** (R = $CH_3$, R′,R″ = $OCH_2O$), т. пл. 258° (из воды); **V** (R = $CH_3$, R′ = R″ = H), т. пл. 167° (из воды); **V** (R = $CH_3$, R′ = R″ = OH), т. пл. 152° (из сп.). Сообщение I см. РЖХим, 1955, 48906. Н. Швецов

**34336. Исследование стильбенов. Сообщение III. Получение N-диалкил-4-аминостильбенов с различными заместителями. Д р е ф а л ь, У л ь б р и х т** (Untersuchungen über Stilbene. III. Mitteilung. Die Darstellung von N-Dialkyl-4-aminostilbenen mit ungleichen Substituenten. D r e f a h l G ü n t h e r, U l b r i c h t

Joachim), Liebigs Ann. Chem., 1956, 598, № 3, 174—185 (нем.)

Для выяснения связи канцерогенных свойств и строения получен 4-$RR'NC_6H_4CH = CHC_6H_5$ (I) из 4-$NO_2C_6H_4CH = CHC_6H_5$ (II), который гидрируют в 4-$NH_2C_6H_4CH = CHC_6H_5$ (III), затем превращают в 4-*n*-$CH_3C_6H_4SO_2NHC_6H_4CH = CHC_6H_5$ (IV), алкилируют Na-соль **IV** и получают 4-*n*-$CH_3C_6H_4SO_2NRC_6H_4CH = CHC_6H_5$ (**V**); омыление **V** приводит к образованию $RNHC_6H_4CH = CHC_6H_5$ (**VI**), при алкилировании которых получают **I**. **VI** [$R = (CH_3)_2NCH_2CH_2$] (**VIa**) и **VI** [$R = (C_2H_5)_2NCH_2CH_2$] (**VIб**) получают путем алкилирования **III** $(CH_3)_2NCH_2CH_2Cl$ и $(C_2H_5)_2NCH_2CH_2Cl$ (**VII**). Алкилирование **III** другими галогеналкилами приводит к образованию смеси **I** и **VI**. **VI** ($R = C_6H_5CH_2$) (**VIв**) получают также гидророванием 4-бензальаминостильбена, а также из 4-$NHRC_6H_4CH_2COOR'$ (**VIII**) ($R = H$, $R' = C_2H_5$) (**VIIIa**). Последний превращают в **VIII** ($R = C_6H_5CH_2$, $R' = C_2H_5$) (**VIIIб**), омыляют и конденсируют с $C_6H_5CHO$ в присутствии $(CH_3CO)_2O$. Получают $C_6H_5CH_2N(COCH_3)C_6H_4C(COOH) = CHC_6H_5$ (**IX**), из которого после декарбоксилирования и омыления получают **VIв**. **VIII** ($R = C_6H_5CH_2$ $R' = H$) (**VIIIв**) получают также гидрированием **VIII** $NHR{=}N{=}CHC_6H_5$ $R' = H$). При конденсации **VIIIв** с $C_6H_5CHO$ и одновременном декарбоксилировании **VIв** образуется с низким выходом. Для получения **I** ($R = CH_3$, $R' = (C_2H_5)_2NCH_2CH_2$) алкилируют **VI** ($R = CH_3$) (**VIг**) при помощи **VII**, так как **VIб** алкилируется $(CH_3O)_2SO_2$ по третичному азоту и дает $(C_2H_5)_2N^+(CH_3)CH_2NHC_6H_4CH = CHC_6H_5$ (**X**). При гидрировании 2- и 3-$NO_2C_6H_4CH = CHC_6H_5$ (**XI**) аминостильбены не образуются, а получают 2- и 3-аминодибензилы. Сопряжение с системой стильбена затрудняет алкилирование **VI**, так **VIв** не алкилируется **VII** при 110° даже за 70 час., в то время как $C_6H_5CH_2NHC_6H_4CH_2CH_2C_6H_5$ (**XII**) алкилируется за 7 час. **VIг** алкилируют в $HCON(CH_3)_2$. Из **VIIIб** и **VII** получают $(C_2H_5)_2N(CH_2)_2N(C_6H_5CH_2)C_6H_4CH_2COOC_2H_5$ (**XIII**). Последний при гидролизе HCl (к-той) дает $C_6H_5CH_2Cl$ и **VIII** [$R = (C_2H_5)_2NCH_2CH_2$, $R' = H$] (**VIIIг**). Замена $C_6H_5CH_2$ на H протекает в третичной аммониевой соли благодаря спонтанной ионизации и соединению иона карбения и иона хлора или путем непосредственного обмена при действии иона хлора. Гидрируют 0,075 моля **II** в 800 *мл* этилацетата и 100 *мл* $CH_3OH$ над скелетным Ni до поглощения 0,225 моля $H_2$. Получают **III**, выход 82%. Нагревают 6,5 *г* III с 6,8 *г* *n*-$CH_3C_6H_4SO_2Cl$ в 50 *мл* пиридина 2 часа при 100°, получают **IV**, выход 80%, т. пл. 182—183° (из сп.). 10,5 *г* **IV** кипятят с 0,8 *г* Na в 400 *мл* $C_6H_5CH_3$ в атмосфере азота 15 час., затем добавляют 5 *г* $(CH_3O)_2SO_2$ и кипятят 4 часа. Получают **V** ($R = CH_3$), (**Va**), выход 87%, т. пл. 163° (из сп.). Аналогично получают **V** ($R = C_2H_5$), выход 86%, т. пл. 141—142° (из сп.). Na-соль (из 10,5 *г* **IV** и 0,8 *г* Na) в 200 *мл* $HCON(CH_3)_2$ с 4,9 *г* *н*-$C_3H_7Br$ нагревают 2 часа при 100°, получают **V** ($R = C_3H_7$), выход 89%, т. пл. 157—157,°5 (из *н*-$C_4H_9OH$). Аналогично получают **V** ($R = C_4H_9$), выход 80%, т. пл. 158,5—159,5° (из *н*-$C_4H_9OH$); **V** $R = C_6H_5CH_2$), выход 89%, т. пл. 193—194° (из *н*-$C_4H_9OH$). Хлоргидрат **V** [$R = (C_2H_5)_2NCH_2CH_2$], выход 72%, т. пл. 203—204° (из *изо*-$C_3H_7OH$). Кипятят 7,3 *г* **Va** с 150 *мл* $CH_3COOH$ и 50 *мл* конц. HCl 14 час., получают **VIг**, выход 89%, т. пл. 108—109° (из сп.); ацетильное производное, т. пл. 137—138° (из $CH_3OH$). Аналогично получают **VI** ($R = C_2H_5$), выход 83%, т. пл. 127—127,5° (из сп.), ацетильное производное, т. пл. 91,5—92,5° (из петр. эф.); **VI** ($R = C_3H_7$), выход 93%, т. пл. 106—107° (из сп.), ацетильное производное, т. пл. 94—95° (из петр. эф.); **VI** ($R = C_4H_9$), выход 85%, т. пл. 111—112,5° (из $CH_3OH$), ацетильное производное, т. пл. 53—55° (из петр. эф.); **VIв**, выход 37%, т. пл. 136—137° (из $CH_3OH$); **VIб**, выход 77%, т. пл. 70° (из $CH_3OH$); при алкилировании **III** при помощи **VII** в $C_6H_5CH_3$, 10 час., выход **VIб** · HCl 49%, т. пл. 179—180° (из сп.); **VIa** · HCl получают так же, выход 42%, т. пл. 238—240° (из сп.). Алкилируют 1,2 *г* **VIг** 2 *мл* $(C_2H_5O)_2SO_2$ 30 мин. при 100°, получают **I** ($R = CH_3$, $R' = C_2H_5$), выход 52%, т. пл. 89—90° (из $CH_3OH$). Аналогично получают **I** ($R = CH_3$, $R' = C_3H_7$), выход 47%, т. пл. 81,5—82,5° (из $CH_3OH$); **I** ($R = CH_3$, $R' = C_4H_9$), выход 66%, т. пл. 94—95° (из сп.); **I** ($R = CH_3$, $R' = C_6H_5CH_2$), выход 59%, т. пл. 120—121° (из *изо*-$C_3H_7OH$); **I** ($R = C_2H_5$, $R' = C_3H_7$), выход 53%, т. пл. 39,5—41° (из $CH_3OH$); **I** ($R = C_2H_5$, $R' = C_4H_9$), выход 61%, т. пл. 55—56,5° (из сп.); **I** ($R = C_2H_5$, $R' = C_6H_5CH_2$), выход 60%, т. пл. 86—87° (из сп.); **X**, выход 37%, $NH_4$-соль. т. пл. 139—141°. Нагревают 4,2 *г* **VIг**, 3,7 *г* **VII** · HCl и 0,25 *г* NaJ в 50 *мл* $HCON(CH_3)_2$ 6 час. при 160—170°, получают **I** [$R = CH_3$, $R' = (C_2H_5)_2NCH_2CH_2$], выход 33%, т. пл. 207,5—209° (из сп.). Кипятят 7 *г* **XII** с 5 *г* **VII** в 50 *мл* $C_6H_5CH_3$ 7 час., получают $(C_2H_5)_2NCH_2CH_2N(C_6H_5CH_2)C_6H_4CH_2CH_2C_6H_5$, выход 66%, т. пл. 121—122° (из ацетона). Аналогично получают **VIII** [$R = (C_2H_5)_2NCH_2CH_2$, $R' = C_2H_5$], выход 70%, т. кип. 162—167°/0,7—0,8 *мм*, дипикрат, т. пл. 99—101° (из $CH_3OH$); **XIII**, выход 72%, т. пл. 135—136° (из сп.); **VIIIб** получают в спирт. р-ре с $C_6H_5CH_2Cl$, выход 46,5%, т. пл. 66—67° (из $CH_3OH$). Конденсируют 3 *г* **VIIIв** с 1,35 *г* $C_6H_5CHO$, 1,2 *г* $CH_3COOK$, 6,5 *г* $(CH_3CO)_2O$ и 5 каплями пиридина 6 час. при 140—150°, получают **IX**, выход 52%, т. пл. 198—199,5° из этилацетата. Декарбоксилируют 5 *г* **IX** с 2 *г* Cu в 20 *мл* хинолина при 200° 60 мин., получают **I** ($R = C_6H_5CH_2$, $R' = CH_3CO$) (**Ia**), выход 59%, т. пл. 94—95° (из $CH_3OH$). Аналогично получают **XI** из смеси *цис*- и *транс*-3-нитро-α-фенилкоричных к-т, выход **XI** 52%. Омыляют 5,8 *г* **Ia** кипячением с 38 *мл* HCl (1 : 2) в 75 *мл* спирта 8 час., получают **VIв**, выход 64%. При омылении **VIIIб** HCl (к-той) (1 : 2) получают **VIIIв**, выход 83%, т. пл. 119,5—121° (из $CH_3OH$); из **XIII** в аналогичных условиях получают **VIIIг**, выход 93% и $C_6H_5CH_2Cl$, выход 84%. Кипятят 35 *г* **VIIIa** с 23 *г* $C_6H_5CHO$ в $C_6H_6$, получают N-бензальпроизводное, выход 94%, т. пл. 37—38° (из $CH_3OH$). Аналогично получают 4-бензальаминостильбен, выход 73%, т. пл. 193—194° (из бзл.). Гидрируют 0,01 моля последнего в 300 *мл* диоксина над скелетным Ni, получают **XII**, выход ~100%, т. пл. 62—63° (из $CH_3OH$). Аналогично в смеси $CH_3OH$ и этилацетата получают 2-, 3- и 4-аминодибензилы, выход ~100%, **VIIIa**, выход 95%, и **VIIIб**, выход 93%, т. пл. 66—67° (из $CH_3OH$). Н. Швецов

**34337. Исследование стильбенов. IV. 4-аминостильбенальдегид-4′ и 4-аминостильбенкарбоновая-4′ кислота.** Дрефаль, Зебот, Деген (Untersuchungen über Stilbene. IV. 4-Amino-stilben-aldehyd-(4′) und 4-Amino-stilben-carbonsäure-(4′). Drefahl Günther, Seeboth Helmut, Degen Walter), J. prakt. Chem., 1956, 4, № 1-2, 99—104 (нем.)

ваны 4-ацетаминостильбенальдегид-4′ (**IV**) и 4-ацетаминобензальдегида (**I**) или *n*-ацетаминобензойной к-ты (**II**) с *n*-ацетаминокоричной к-той (**III**) синтезированы 4-ацетаминостильбенальдегид-4′ (**IV**) и 4-ацетаминостильбенкарбоновая-4′ к-та (**V**). **IV** превращен в диэтилацеталь (**IVa**) и диэтилмеркапталь (**IVб**), гидролизованный кипящим р-ром KOH в *изо*-$C_3H_7OH$ в диэтилмеркапталь 4-аминостильбенальдегида-4′, выход 90%, т. пл. 157°, из которого действием KNCO в смеси спирт-$CH_3COOH$ или фенилизоцианата в $C_6H_6$ получены 4-уреидо-(**VIa**) [выход 88%, т. пл. 186° (из сп.)] и 4-фенилуреидо-(**VIб**) [выход 100%, т. пл. 350° (из сп.)] производные. **VIa и б** взаимодействием с $HgCl_2$ и HgO в водн. ацетоне превращены в 4-уреидо-(**VIIa**) и 4-фенилуреидо-(**VIIб**)-стильбенальрегиды-4′. Катали-

тич. гидрированием **IVa** получен 4-ацетаминодибензил-альдегид-4' (**VIII**). При гидролизе **IV** образуются продукты полимеризации. **V** синтезирована также конденсацией **I** с *n*-цианфенилуксусной к-той (**IX**) и гидролизом образующегося 4-ацетамино-4'-цианостильбена (**X**). 25 *г* **I**, 15 *г* $CH_3COONa$ и 20 *мл* $(CH_3CO)_2O$ нагревают 6 час. при 165°, извлекают горячим р-ром соды, подкисляют и получают **III**, выход 50%, т. пл. 262—263° (из 10%-ной $CH_3COOH$). 14 *г* **I** в 180 *мл* воды и 52 *мл* конц. HCl диазотируют при 0° 7 *г* $NaNO_2$ в 24 *мл* воды, полученный р-р приливают при 0° к смеси 8 *г* **III**, 0,1 *л* пиридина, 120 *мл* ацетона, 40 *мл* $CH_3COOH$ и 50 *мл* воды, добавляют 3 *г* $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ в 40 *мл* воды, оставляют на 4 часа, доводя т-ру до 25°, нагревают 1 час при 30°, оставляют на 12 час. при 20°, продукт извлекают ксилолом и получают **IV**, выход 30%, т. пл. 229° (из 75%-ного $CH_3OH$); тиосемикарбазон (Т), т. пл. 333° (разл.); семикарбазон, т. пл. 337° (разл.), оксим (О), т. пл. 245°; фенилгидразон, т. пл. 286°; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 304° (разл.). К р-ру 12 *г* **IV** в 240 *мл* $CH_3COOH$ добавляют 8 *мл* $(C_2H_5)_2S$ и 4 *г* $ZnCl_2$, оставляют на 2 часа и выделяют **IVб**, выход 80%, т. пл. 172° (из сп.). 2,5 *г* **VIa** в 350 *мл* ацетона и 40 *мл* воды, 7,5 *г* $HgCl_2$ и 3 *г* HgO размешивают 1 час при 20° и получают **VIIa**, выход 89%, т. пл. > 360° (из сп.); из 1,5 *г* **VIб**, 0,5 *л* ацетона, 3 *г* $HgCl_2$ в 40 *мл* ацетона и 5 *мл* воды и 1 *г* HgO (2 часа, 55°) получают **VIIб**, выход 90%, т. пл. > 360° (из пиридина-сп.); Т, т. пл. >350°; О, т. пл. >350°. 3,5 *г* **IV**, 10 *мл* ортомуравьиного эфира, 0,1 *л* спирта и 0,008 *г* $NH_4Cl$ кипятят 45 мин. и отделяют **IVa**, выход 90%, т. пл. 184° (из водн. пиридина). 1,3 *г* **IVa** в 250 *мл* $CH_3OH$ гидрируют над скелетным Ni, отгоняют 125 *мл* $CH_3OH$, приливают 0,1 *л* 50%-ной $CH_3COOH$, концентрируют и получают **VIII**, выход 80%, т. пл. 149° (из воды); Т, т. пл. 230°, вторичная т. пл. 262° (разл.). К 20,5 *г* **III** в 0,1 *л* пиридина, 0,1 *л* ацетона и 50 *мл* $CH_3COOH$ приливают при 0° р-р соли диазония, полученный из 17,4 *г* **II**, 6,8 *г* $NaNO_2$, 16 *мл* конц. HCl и 140 *мл* воды, через 10 мин. добавляют 17 *г* $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ в 30 *мл* воды, нагревают в течение 2 час. до 30°, оставляют на 1 час при 30°, затем на 12 час. при 20° и отделяют **V**, выход 35%, т. пл. >240° (разл.; из $CH_3COOH$); метиловый эфир, т. пл. 221°; этиловый эфир, т. пл. 160°. 4 *г* **I**, 4 *г* **IX** и 0,8 *г* пиперидина нагревают 1 час при 135°, продукт растворяют в 50 *мл* $CH_3COOH$, приливают 5 *л* воды и получают **X**, выход 50%, т. пл. 232° (из разб. $CH_3COOH$).

Д. Витковский

**34338. Синтез некоторых галоидосодержащих аминои нитропроизводных бифенила. Литвиненко Л. М., Греков А. П., Верховод Н. Н., Дзюба В. П.**, Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 9, 2524—2531

Синтезированы замещ. дифенилы: 4-амино-2,2'-дихлор-(**I**), 4-амино-2,2'-дибром-(**II**), 4'-нитро-4-амино-2,2'-дихлор-(**III**) и 4'-нитро-4-амино-2,2'-дибром-(**IV**). 20—21 *г* $Cl_2$ пропускают в суспензию 40 *г* *n*-$NO_2C_6H_2NH_2$ в 1200 *мл* воды и 200 *мл* конц. HCl. Из осадка кипящей HCl (1 : 2) извлекают 2-хлор-4-нитроанилин, выход 50%, т. пл. 104° (из воды). Последний диазотируют в $H_2SO_4$ и диазораствор прибавляют к 100 *г* KJ и 50 *г* $J_2$ в 100 *мл* воды и нагревают 1 час при ~ 100°, обесцвечивают $NaHSO_3$ и получают 2-хлор-4-нитройодбензол (**V**), выход 84% т. пл. 99—100° (из $CH_3OH$). К 25 *г* **V** при 210—220° 30—40 мин. прибавляют 25 *г* электролитич. Cu-порошка, активированного р-ром $J_2$ в ацетоне, нагревают еще 2 часа при той же т-ре, извлекают кипящим толуолом, толуол отгоняют, примеси отгоняют с водяным паром и затем с перегретым паром перегоняют 4,4'-динитро-2,2'-дихлордифенил (**VI**), выход 43,5%, т. пл. 107° (из $CH_3OH$). К р-ру 6 *г* **VI** в 600 *мл* $CH_3OH$ при 40—41° прибавляют 30 *мл* р-ра $Na_2S_2$ (240 *г* $Na_2S \cdot 9H_2O$ и 32 *г* S растворяют при нагревании в 500 *мл* воды и 250 *мл* $CH_3OH$ и охлажд. р-р разбавляют водой до 1 *л*). Подкисляют HCl (к-той), упаривают и извлекают кипящей HCl (1 : 1). Получают хлоргидрат (ХГ) **III**, выход 69%, т. пл. 204—206°. Основание не кристаллизуется. 3 *г* ХГ **III** диазотируют в 6 *мл* конц. HCl и 15 *мл* лед. $CH_3COOH$, р-ром 0,75 *г* $NaNO_2$ в воде, диазораствор прибавляют при 0° к смеси 12 *г* $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$ и 12 *мл* конц. HCl. Через сутки подщелачивают, декантируют и маслом извлекают $CH_3OH$, отгоняют $CH_3OH$, продукт дезаминирования (1,7 *г*) восстанавливают в спирте 100%-ным $H_2NNH_2 \cdot H_2O$ со скелетным Ni. Из остатка после отгонки р-рителя извлекают петр. эфиром **I**, который выделяют в виде ХГ, выход 39%, т. пл. 73—74° (из водн. $CH_3OH$). 2-бром-4-нитройодбензол (**VII**) получают с почти колич. выходом аналогично **V** из 2-бром-4-нитроанилина, т. пл. **VII** 107° (из $CH_3OH$). Аналогично **VI** (200—210°) получают из **VII** 4,4'-динитро-2,2'-дибромдифенил (**VIII**), выход 23%, т. пл. 126° (из $CH_3OH$). **VIII** восстанавливают $Na_2S_2$ как **VI**, получают стекловидный **IV**, выделен в виде ХГ, выход 70%, т. пл. 220—222°. 0,4 *г* ХГ **IV** в 1,6 *мл* лед. $CH_3COOH$ и 3—5 капель пиридина диазотируют р-ром 0,09 *г* $NaNO_2$ в 0,6 *мл* $H_2SO_4$ (*d* 1,84). Диазораствор через 30 мин. приливают к суспензии 0,3 *г* $Cu_2O$ в 2,5 *мл* абс. спирта, кипятят 1 час, фильтрат упаривают, подщелачивают 10%-ным NaOH и извлекают эфиром продукт дезаминирования **IV** (**IX**), выход неочищ. 0,23 *г*. Дезаминируют 2 *г* ХГ **IV** при помощи $Na_2HPO_2$ аналогично **III**, получают **IX**, выход неочищ. 1,4 *г*. **II**, т. пл. 94—95°, получают из **IX** аналогично **I**, выход ХГ **II** 56% (считая на ХГ **IV**).

В. Беликов

**34339. Новые карбаматы, обладающие местноанестезирующим действием. Сообщение I. Производные *n*-аминобензойной кислоты. Наже, Шабрие, Джудичелли** (Nouveaux carbamates doués d'activité anesthésique locale. 1-er mémoire.— Dérivés de l'acide *p*-aminobenzoique. Najer Henry, Chabrier Pierre, Giudicelli René), Bull. Soc. chim. France, 1955, № 10, 1189—1192 (франц.)

С целью получения новых местноанестезирующих в-в синтезированы производные *n*-аминобензойной к-ты (к-та **I**): 4-$ROOCNHC_6H_4COX(CH_2)nNR'_2 \cdot HCl$ (**II**), 4-$ROOCNHC_6H_4COOH$ (**III**) и 2-HO-4-$ROOCNHC_6H_3COOH$ (**IV**). К 0,04 моля хлоргидрата (ХГ) прокаина в 40 *мл* воды при 45—50° прибавляют 0,04 моля $ClCOOC_4H_9$, размешивают 2 часа и после 2 час. охлаждения выделяют 12,6 *г* **II** ($R = C_4H_9$, $R' = C_2H_5$, X = O, *n* = 2), т. пл. 157° (из воды). Аналогично из сульфата бутакаина или ХГ прокаинамида и соответствующего ClCOOR (**V**) в водн. среде синтезированы другие **II**; для **II** (при X = O, *n* = 2, $R' = C_2H_5$) перечислены R, и т. пл. в °С (в блоке Макена): $CH_3$, 199; $C_2H_5$, 171; $C_3H_7$, 159—160; *н*-$C_4H_9$, 157; *изо*-$C_4H_9$, 144; $C_5H_{11}$, 144; $C_6H_{13}$ (**IIa**), 130; $C_7H_{15}$, (**IIб**), 117; $C_8H_{17}$ (**IIв**), 119; $C_6H_5CH_2$, 158; $C_6H_5(CH_2)_2$, 157; (при X = O, *n* = 3, $R' = C_4H_9$): $CH_3$, 179; $C_2H_5$, 154—155; $C_3H_7$, 154; *н*-$C_4H_9$, 152; *изо*-$C_4H_9$, 163; $C_5H_{11}$, 145; $C_6H_{13}$, 129; $C_7H_{15}$, 115; $C_8H_{17}$, 116; $C_6H_5SH_2$, 131; $C_6H_5(CH_2)_2$, 129; (при X = NH, *n* = 2, $R' = C_2H_5$): $CH_3$, 223; $C_2H_5$, 174—175; $C_3H_7$, 148; *н*-$C_4H_9$, 144; *изо*-$C_3H_7$, 157; $C_5H_{11}$, 142; $C_6H_{13}$, 149; $C_7H_{15}$, 162; $C_8H_{17}$, 152; $C_6H_5CH_2$, 176; $C_6H_5(CH_2)_2$, 181. 0,025 моля **I** в 40 *мл* 5%-ной HCl нагревают (2 часа, 50°) с 0,025 моля $ClCOO(CH_2)_5CH_3$; размешивают 2 часа и оставляют на ~ 12 час. в рефрижераторе, получают (1,7 *г*) **III** [$R = (CH_2)_5CH_3$], т. пл. 179° (из 50%-ного сп.). Аналогично получены другие **III**; приведены R и т. пл. в °С (из 50%-ного сп.): $CH_3$, 207 (из 15%-ного сп.); $C_2H_5$, 210; $C_3H_7$, 198; $C_4H_9$, 187; *изо*-$C_4H_9$, 203—204, $C_5H_{11}$, 183; $C_6H_{13}$, 179; $C_6H_5CH_2$, 225; из 0,025 моля Na-соли *n*-аминосалициловой к-ты в 40 *мл* воды и 0,025 моля $ClCOOC_5H_{11}$ нагревают 4 часа при 50°, после охлажде-

ния получено 4,5 *г* **IV** ($R = C_5H_{11}$), т. пл. 165° (из 50%-ного сп.); аналогично получены другие **IV**; приведены R и т. пл. в °C (из 50%-ного сп.): $C_2H_5$, 224; $C_5H_{11}$, 165. В 0,5 моля $T_7H_{15}OH$ при охлаждении льдом пропускают 0,75 моля $COCl_2$ (1 час, 20—25°), через 17 час. (~20°) отгоняют избыток $COCl_2$ и HCl в вакууме и перегоняют **V** ($R = C_7H_{15}$), выход 92%, т. кип. 70—71°/7 *мм*. Аналогично получают **V** (приведены R, выход в %, т. кип. в °C/*мм*): $C_6H_{13}$, 93, 60—61/7; $C_8H_{17}$, 83, 90—91/11; $C_{10}H_{21}$, 87, 112—113/7; $(CH_2)_2C_6H_5$, 75, 92—93/5. Активность **IIа, IIб** и **IIв** в 10—12 раз превышает активность ХГ кокаина, но токсичность их в 4—7 раз выше токсичности кокаина. Все т-ры плавления определены в блоке Макена. В. Скородумов

**34340. Получение *п*-замещенных фенилуксусных кислот. Д р е ф а л ь, Ф и ш е р** (Die Darstellung *p*-substituierter Phenylessigsäuren. D r e f a h l G ü n t h e r, F i s c h e r F r i e d r i c h), Liebigs Ann. Chem., 1956, **598**, № 3, 159—167 (нем.)

Разработан метод получения *п*-$NH_2CHRCHOHC_6H_4$-$CH_2COOH$ (**I**) — исходных в-в для синтеза оксистильбенов, аналогов адреналина. Из $C_6H_5CH_2COOH$ (**II**) и $ClCH_2COCl$ или $CH_3CHClCOCl$ в присутствии $AlCl_3$ получают *п*-$ClCHRCOC_6H_4CH_2COOH$ (**III**). Последние превращают в $NH_2CHRCOC_6H_4CH_2COOH$ (**IV**), при гидрировании которых получают **I**. При замене $CH_3CHCl$-$COCl$ на $CH_3CHBrCOBr$ (**V**) в р-ции с **II** благодаря обмену галоидов тоже получают **III** (R = H) (**IIIа**). Из **IIIа** получают **IV** при действии $NH_3$, гексаметилентетрамина и фталимида K (**VI**), причем наиболее удобен последний путь. **IIIа** при действии $NH_3$ дает 2,5-*бис*-(фенилуксусная к-та)-дигидропиразин (**VII**), который при обработке конц. HCl превращается в **IV**. Диметильный гомолог **VII** из **III** ($R = CH_3$) (**IIIб**) неустойчив. Из этилового эфира **IIIа** и **VI** получают $ROOCCH_2C_6H_4C(=R')CH_2N(CO)_2C_6H_4$ (**VIII**) ($R = C_2H_5$, R' = O) (**VIIIа**), который при омылении конц. HCl дает **IV** (R = H), (**IVа**), разб. HCl — дает **VIII** (R = H, R' = O) (**VIIIб**), а разб. NaOH дает $HOOCCH_2C_6H_4C$-$(=R)CH_2NHCOC_6H_4COOH$ (**IX**) (R = O) (**IXа**). Гидрирование (**IXа**) приводит к образованию **IX** (R = H, OH) (**IXб**), которая при т-ре выше 30° теряет воду и превращается в **VIII** (R = H, R' = H, OH) (**VIIIв**). К 4 молям $AlCl_3$ в 500 *мл* $CS_2$ добавляют 2,5 моля $ClCH_2COCl$, затем 1 моль **II** и перемешивают 6 час. при 40°, получают **IIIа**, выход 30%, т. пл. 130° (из воды), этиловый эфир, т. пл. 56—58° (из эф.-петр. эф.). Аналогично получают **IIIб** как с $CH_3CHClCOCl$, так и с **V**, выход 30%, т. пл. 145° (из воды), этиловый эфир, т. пл. 48° (из эф.-петр. эф.). Последний получают также из этилового эфира **II** и **V**, выход 25—30%. 50 *г* этилового эфира **II** и 40 *г* **VI** в 250 *мл* $HCON(CH_3)_2$ нагревают 30 мин. при 40°, получают **VIIIа**, выход 95%, т. пл. 115° (из $CH_3COOH$). 10 *г* **VIIIа** нагревают 8 час. до кипения и 15 час. при 90° в 30 *мл* $CH_3COOH$ с 30 *мл* конц. HCl, получают хлоргидрат **IVа**, выход 64%, т. пл. 224° (разл., из *изо*-$C_3H_7OH$ + эф.); ацетильное производное, т. пл. 209°. Хлоргидрат этилового эфира, из хлоргидрата **IVа** и спирта или из 2,4 *г* этилового эфира **IIIа** и 1,4 *г* $(CH_2)_6N_4$ в 50 *мл* $CCl_4$, выход 15%, т. пл. 197° (из сп.). Ацетильное производное этилового эфира, т. пл. 99° (из воды). Р-р 5 *г* **IIIа** в 20 *мл* конц. $NH_4OH$ оставляют на 6 час. Получают $NH_4$-соль **VII**, выход 23%, т. пл. 290—300° (разл., из сп.), **VII**, т. пл. 301°. Кипятят 0,5 *г* $NH_4$-соли **VII** с 2 *мл* 20%-ной HCl до растворения, получают **IVа**, выход 67%. Из 20 *г* **IIIб** после 24 час. стояния с конц. $NH_4OH$ и разложения HCl (к-той) получают хлоргидрат **IV** ($R = CH_3$) (**IVб**), выход 50%, т. пл. 195°. Это же в-во получают при омылении 10 *г* фталимидного производного в 40 *мл* $CH_3COOH$ и 30 *мл* конц. HCl, выход 63%. Кипятят 1 *г* **VIIIа** с 20 *мл* 20%-ной HCl 4 часа, получают **VIIIб**, выход 60%, т. пл. 204°. **IXа** кипятят в $CH_3COOH$ 1 час, получают **VIIIб**, выход 90%. 5 *г* **VIIIа** нагревают с 45 *мл* 1 н. NaOH 30 мин., получают **IXа**, выход 80%, т. пл. 175°. Растворяют **VIIIб** в 2 молях NaOH, получают **IXа**, выход 95%. Из **VIIIв** аналогично получают **IXб**, т. пл. 201—203°. Гидрируют 7 *г* **IVа** в 200 *мл* воды над 1 *г* Pd-черни 4 часа при 60°, выделяют хлоргидрат **I** (R = H), выход 90%, т. пл. 198°. N-ацетильное производное получают при гидрировании ацетильного производного **IV** с добавкой NaOH, выход 90%, т. пл. 133°. Аналогично из **IVб** получают хлоргидрат **I** ($R = CH_3$), выход 90%, т. пл. 211°. Гидрируют 9 *г* **IXа** в 400 *мл* воды с 52,8 *мл* 1 н. NaOH над 1 *г* Pd-черни при 60°, 5 час., получают **IXб**, выход 70%. 5 *г* **VIIIа** гидрируют в 300 *мл* $CH_3COOH$, через 5 час. при 80° получают **VIII** ($R = C_2H_5$, R' = H, OH), выход 60%, т. пл. 98° (из разб. $CH_3COOH$). При 15 мин. кипячении 1 *г* последнего с 50 *мл* HCl (1 : 2) получают **VIIIв**, т. пл. 206°. Это же в-во получают из **IX** (R = H, R' = H, OH) при перекристаллизации из воды или $CH_3COOH$. При 30 мин. кипячении **VIII** и **IXб** с HCl-к-той (1 : 2) получают хлоргидрат **I** (R = H). Н. Швецов

**34341. Местные анестетики. V. Алкоксильные производные аналогов ксилокаина. Г а х, Г о р а к о в а, Г а в л о в а** (Lokální anestetika. V. Alkoxyderiváty analogů xylokainu. H a c h V l a d i m i r, H o r á k o v á Z d e n a, H a v l o v á D a g m a r), Chem. listy, 1956, **50**, № 6, 952—960 (чешск.); Сб. чехосл. хим. работ, 1957, **22**, № 1, 53—63 (рез. нем.)

Хлорацетилированием 2-этил-4-этоксианилина (**I**), 2-этил-4-*н*-бутоксианилина (**II**), 2-амино-5-*н*-бутоксидифенила (**III**), 4-амино-4'-*н*-бутоксидифенила (**IV**), 1-амино-4-*н*-бутокси-5,6-7,8-тетрагидронафталина (**V**), 1-амино-4-*н*-бутоксинафталина (**VI**), 1-амино-6-*н*-бутоксинафталина (**VII**), *п*-аминофенилциклогексилового эфира (**VIII**), *п*-аминодифенилового эфира (**IX**), 4-аминодифенила (**X**) и 3-*н*-бутокси-6-амино-*п*-цимола (**XI**) получены соответствующие N-хлорацетильные производные, давшие с диэтиламином соответствующие диэтиламиноацетильные производные, хлоргидраты которых обладали высокой местноанестезирующей активностью. 36 *г* Al-стружек прибавляли (2 часа, 80—90°) к взвеси 100 *г* *о*-нитроэтилбензола в 2500 *мл* воды и 150 *мл* конц. $H_2SO_4$, перемешивали 4 часа при 80—90°, декантировали и отгоняли в вакууме 1 *л* воды, прибавляли 150 *г* винной к-ты, добавляли NaOH (до pH 6—7), извлекали эфиром 2-этил-4-оксианилин (**XII**), выход неочищ. 41%, т. пл. 171° (из сп.). К 30 *г* **XII** добавили 60 *мл* $(CH_3CO)_2O$, через 5 час., разбавили 300 *мл* воды и отфильтровали 2-этил-4-оксиацетанилид (**XIII**), выход 85%, т. пл. 172° (из сп.). Смешивали 36 *г* **XIII**, 22 *г* $C_2H_5Br$ с р-ром 4,6 *г* Na в 300 *мл* спирта, через 2 часа кипятили 3 часа, отфильтровывали от NaBr и разбавляли 900 *мл* воды, получен 2-этил-4-этоксиацетанилид (**XIV**), выход 75%, т. пл. 125° (из сп.). Кипячением 2,5 часа 31 *г* **XIV** с 150 *мл* 30%-ной $H_2SO_4$ с последующим подщелачиванием 20%-ным NaOH и извлечением $C_6H_6$ получен **I**, выход 75%, т. кип. 110°/1,2 *мм*. Аналогично из 8,9 *г* 2-этил-4-оксиацетанилида, 6,8 *г* *н*-$C_4H_9Br$ и 1,1 *г* Na в 150 *мл* спирта получен 2-этил-4-*н*-бутоксиацетанилид (**XV**), выход 65%, т. пл. 123° (из сп.). Кипячением 2 часа **XV** с 250 *мл* 30%-ной $H_2SO_4$ получен **II**, выход 83%, т. кип. 127—130°/1,5 *мм*, 115°/0,8 *мм*. Аналогично **XII** из 20 *г* *о*-нитродифенила, 500 *мл* воды, 30 *мл* конц. $H_2SO_4$ и 6 *г* Al-стружек получен хлоргидрат 2-амино-5-оксидифенила, выход 41%, т. пл. 229—231° (из смеси сп.-эф.); основание, т. пл. 117°. Кипячением 8 час. 6,6 *г* 4-ацетамино-4'-оксидифенила и 4 *г* *н*-$C_4H_9Br$ в р-ре 0,69 *г* Na в 100 *мл* спирта и обычной обработкой получен 4-ацетамидо-4'-*н*-бутоксидифенил (**XVI**), выход неочищ. 62%, т. пл. 190° (из сп.). Кипячением (24 ча-

са) 6 *г* **XVI**, 30 *г* NaOH, 18 *мл* воды и 45 *мл* этиленгликоля и выливанием в 150 *мл* воды получен **IV**, выход 65%, т. пл. 87° (из сп.); хлоргидрат **IV**, т. пл. 210° (из сп.). Из 1-окси-5,6,7,8-тетрагидронафталина получен, по ранее описанной методике (Schroeter G., Liebigs Ann. Chem., 1922, **426**, 154), 1-амино-4-окси-5,6,7,8-тетрагидронафталин (**XVII**), выход 94%, т. пл. 144°, дающий с $(CH_3CO)_2O$ 1-ацетамидо-4-окси-5,6,7,8-тетрагидронафталин (**XVIII**), т. пл. 189° (из сп.). Нагреванием 6 час. 5,75 *г* **XVIII** с 3,6 *г* *н*-$C_4H_9Br$ и 0,56 *г* Na в 90 *мл* спирта, выливанием в воду и обычной обработкой получен 1-ацетамидо-4-*н*-бутокси-5,6,-7,8-тетрагидронафталин (**XIX**), выход 62%, т. пл. 174° (из сп.). Кипячением 24 часа 5,5 *г* **XIX** с 30 *г* NaOH в 18 *мл* воды и 45 *мл* этиленгликоля, выливанием в воду, извлечением эфиром и осаждением добавкой эфирного HCl (газа) получен **V** · HCl, выход 59%, т. пл. 202° (из смеси сп.-эф.). Взаимодействием 29 *г* 4-ацетамидо-1-нафтола с 20 *г* *н*-$C_4H_9Br$ и 3,2 *г* Na в 250 *мл* спирта получен 1-ацетамидо-4-*н*-бутоксинафталин (**XX**), выход 86%, т. пл. 194° (из сп.). Смешением 20 *г* 1-нафтил-*н*-бутилового эфира с 30 *г* 37%-ной $HNO_3$, нагреванием 4 часа до 60° и отфильтровыванием через 48 час. получен 1-нитро-4-*н*-бутоксинафталин (**XXI**), выход 29%, т. пл. 44° (из сп.). **VI** получен кипячением 24 часа 23 *г* **XX** с 70 *г* NaOH в 85 *мл* воды в токе $N_2$, разбавлением водой и извлечением эфиром, т. кип. 152—158°/0,2—0,4 *мм* (неустойчивый); **VI** получен также гидрированием (20 мин.) 10 *г* **XXI** с 2 *мл* скелетного Ni в 200 *мл* 96%-ного спирта; пикрат, т. пл. 155° (из сп.). Из 18 *г* 1-ацетамино-6-оксинафталина, 12,3 *г* *н*-$C_4H_9Br$ и 2 *г* Na в 150 *мл* спирта получен обычным способом 1-ацетамидо-6-*н*-бутоксинафталин (**XXII**), выход 74%, т. пл. 103° (из сп.). 20 час. кипячением 20 *г* **XXII** с 70 *г* NaOH в 75 *мл* воды и извлечением эфиром получен **VII**, т. пл. 85° (из сп.). Из 37,6 *г* *п*-ацетамидофенола, 45,1 *г* бромистого циклогексила и 5,8 *г* Na в 300 *мл* спирта получен *п*-ацетамидофенилциклогексиловый эфир (**XXIII**), выход 9%, т. пл. 154° (из сп.). Кипячением 25 час. 5 *г* **XXIII** с 35 *г* NaOH в 45 *мл* воды, разбавлением водой, извлечением эфиром и осаждением эфирным HCl (газом) получен **VIII** · HCl, выход 81%, т. пл. 190° (из смеси сп.-эф.). Гидрированием 32 *г* *п*-нитродифенилового эфира в 100 *мл* спирта при 25°/100 *ат* с 3 *мл* скелетного Ni получен **IX**, выход 96,5%, т. пл. 83—84° (из воды). Аналогично **IX** из 4-нитродифенила получен **X**, т. пл. 51° (из 50%-ного сп.). Взаимодействием 57 *г* 6-ацетамидотимола с 38 *г* *н*-$C_4H_9Br$, 6,3 *г* Na в 400 *мл* спирта получен 3-*н*-бутокси-6-ацетамидо-*п*-цимол, выход 90%, т. пл. 105° (из 75%-ного сп.), омылением которого получен **XI** (неустойчив, применяют тотчас для дальнейшей р-ции). Кипячением 6 час. 86 *г* *п*-бромфенола с 68 *г* *н*-$C_4H_9Br$ и 11,5 *г* Na в 300 *мл* спирта, отгонкой спирта, добавлением 200 *мл* 15%-ного NaOH и извлечением эфиром получен *п*-бром-*н*-бутоксибензол, т. кип. 138—142°/8—10 *мм*. Нагреванием 30 час. 10,2 *г* K-соли *о*-нитро-1,3,5-ксиленола, 9 *г* бромистого циклогексила в 15 *мл* циклогексанола в запаянной трубке до 180° и извлечением эфиром получен 2-нитро-3,5-диметилциклогексилоксибензол, т. кип. 146—149°/0,9 *мм*. Ранее описанным способом (см. РЖХим, 1954, 19831; 1955, 21207) получены из аминов с выходом 70—90% следующие N-хлорацетильные производные, перекристаллизованные из спирта: 1-хлорацетамидо-2-этил-4-этоксибензол, т. пл. 137°; 1-хлорацетамидо-2-этил-4-*н*-бутоксибензол, т. пл. 132°; 4-хлорацетамидо-4'-*н*-бутоксидифенил, т. пл. 201°; 1-хлорацетамидо-4-*н*-бутокси-5,6,7,8-тетрагидронафталин, т. пл. 178°; 1-хлорацетамидо-4-*н*-бутоксинафталин, т. пл. 180°; 1-хлорацетамидо-6-*н*-бутоксинафталин, т. пл. 105°; *п*-хлорацетамидофенилциклогексиловый эфир, т. пл. 136°; *п*-хлорацетамидодифениловый эфир, т. пл. 99°; 4-хлорацетамидодифенил, т. пл. 175°; 3-*н*-бутокси-6-хлорацетамидо-*п*-цимол, т. пл. 137°. Кипячением 6 час. N-хлорацетильных производных с 3 молями диэтиламина в $C_6H_6$ и обработкой по описанному способу (см. ссылку выше) получены следующие N-диэтиламиноацетильные производные: 1-диэтиламиноацетамино-2-этил-4-этоксибензол, т. кип. 180—183°/1 *мм*; хлоргидрат, т. пл. 167°; 1-диэтиламиноацетамино-2-этил-4-*н*-бутоксибензол, т. кип. 210°/0,6 *мм*; хлоргидрат, т. пл. 135°; пикрат 2-диэтиламиноацетамино-5-*н*-бутоксидифенила, т. пл. 162°; 4-диэтиламиноацетамино-4'-*н*-бутоксидифенил, т. пл. 100°; пикрат, т. пл. 143°; хлоргидрат 1-диэтиламиноацетамино-4-*н*-бутокси-5,6,7,8-тетрагидронафталина, т. пл. 129°; 1-диэтиламиноацетамино-4-*н*-бутоксинафталин, т. кип. 210—215°/0,5 *мм*; хлоргидрат, т. пл. 145°; хлоргидрат 1-диэтиламиноацетамино-6-*н*-бутоксинафталина, т. пл. 176°; хлоргидрат *п*-диэтиламиноацетаминофенилциклогексилэфира, т. пл. 150°; *п*-дихлоргидрат этиламиноацетаминодифенилэфира, т. пл. 105°; хлоргидрат 4-диэтиламиноацетаминодифенила, т. пл. 180°; 3-*н*-бутокси-6-диэтиламиноацетамино-*п*-цимол, т. кип. 145—150°/0,4 *мм*; т. пл. 57°; хлоргидрат, т. пл. 145°. Сообщение IV см. РЖХим, 1957, 26841.

Karel Hejno

**34342. Получение гидроокиси триметилбензиламмония (тритона Б). Стухлик, Тихи, Прохазка** (Příprava trimethylbenzylamoniumhydroxydu (triton B.). Stuchlík J., Tichý M., Procházka V.), Chem. listy, 1956, **50**, № 4, 662 (чеш.)

Нагреванием 83 *г* $C_6H_5CH_2Cl$ и 300 *мл* спирт. 30%-ного $(CH_3)_3N$ в 100 *мл* спирта в толстостенной склянке для р-ций под давлением до 70—75°, упариванием досуха в вакууме и промыванием $C_6H_6$ получено 100 *г* хлористого триметилбензиламмония (**I**). Анионообменную смолу OAL выдерживали в воде 24 часа, перемешивали с 4%-ным NaOH, промывали водой и помещали в колонку диам. 4 *см* и высотой 90 *см*, пропускали ~7 *л* 4%-ного NaOH, промывали водой до pH 8 и затем пропускали р-р 50 *г* **I** в 1 *л* воды со скоростью 2 капли в 1 сек; собирали р-р с pH > 9,5. Элюат сгущали в вакууме до ~50%-ного р-ра, выход гидроокиси триметилбензиламмония 60—70%. Анионообменную смолу можно регенерировать при помощи 4%-ного NaOH.

Antonin Emr

**34343. Химиотерапия туберкулеза. VIII. Синтез бромистого диметил-(*о*-алкокси)-фениламмония и его антибактериальная активность против *Mycobacterium tuberculosis*. Нодзу, Ватанабэ, Кувата, Осака, Нагаиси, Йокояма** (結核化學療法の研究.第8報. Dimethylalkyl-(*o*-alkylaxy) pheylammonium Bromide の合成並びにその結核菌に對する抗菌作用.野津龍三郎, 渡邊熙 (桑田蕃, 大坂太一郎, 長石忠三, 横山脩造), 藥學雜誌. Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1955, **75**, № 9, 1033—1035 (япон.; рез. англ.)

Получены *о*-$CH_3OC_6H_4N(CH_2)_2 \cdot RBr$ (**I**) и 2 **I** · $PtCl_6$ (**II**) (приводятся R, т. пл. **II** в °C (разл.)): $C_4H_9$, 205—207; $C_6H_{13}$, 180—183; $C_8H_{17}$, 149—153; $C_{12}H_{25}$, 140—143. Также получены *о*-$C_{12}H_{25}OC_6H_4(CH_3)_2 \cdot RBr$ (**III**) (приводятся R и т. пл. в °C): $C_4H_9$, 146—148; $C_8H_{17}$, 152—154; $C_{10}H_{21}$, 39—39,5; $C_{12}H_{25}$, 44—44,5; $C_{14}H_{29}$, 46—47,5. **III** обладают некоторым антибактериальным действием (АД), тогда как **I** имеют лишь малую активность, причем увеличение R до $C_{12}$ не усиливает АД. Сравнение O-алкил и N-алкилзамещ. в отношении их АД показывает, что увеличение R в первых заметно изменяет их АД, в то время как последние оказались неактивными, по крайней мере, до $C_{12}$. Сообщение VII см. РЖХим, 1956, 39549.

Chem. Abstrs, 1956, **50**, № 8, 5556. K. Kitsuta

**34344. Получение амидов из нереакционноспособных сложных эфиров. Стерн** (The formation of amides

from unreactive esters. **S t e r n** E. S.), Chemistry and Industry, 1956, № 15, 277—278 (англ.)

Ариламиды к-т получают взаимодействием сложных эфиров с ариламидами щел. металлов (АМ), которые могут быть получены из амина обработкой металлом или амидом металла в инертном р-рителе; выделение АМ необязательно. Даже такие пространственно затрудненные АМ, как 2,6-диметиланилин Na, легко реагируют с эфирами слабых к-т и замещ. аминокислот. Р-ция может быть использована для характеристики эфиров в качеств. анализе и для получения ариламидов непосредственно из малореакционноспособных эфиров к-т или эфиров, чувствительных к к-там. Взаимодействием $(C_2H_5)_2C(COOC_2H_5)_2$ с $C_6H_5NHNa$ (2 моля) в кипящем толуоле (30 мин.) получен $(C_2H_5)_2C(CONHC_6H_5)_2$, т. пл. 217°, выход 75%. Аналогично реагирует этиловый эфир N,N-диэтилглицина с Na-производными (1 *экв*) анилина, N-этиланилина и 2,6-диметиланилина в кипящем толуоле с образованием соответствующих анилидов, выход 65—90%.

Т. Серебряникова

**34345. Образование шиффовых оснований из 2-оксибензиламина. Т а к а х а с и, С э т о** (2-ヒドロキシベンジルアミンよりの ッフ鹽基の生成反應・高橋 秋 水, 瀬戸正二), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1955, 58, № 10, 796—798 (япон.)

0,3 *г* 2-оксибензиламина, т. пл. 126—127°, растворяют в 7 *мл* 70% спирта и нагревают при 50° 40 час., получают 0,25 *г* 2-окси-N-(2′-оксибензилиден)-бензиламина, т. пл. 181—182° (разл.). Подтверждено, что эта р-ция происходит за счет окисления $O_2$ воздуха. Аналогично 2-окси-5-акилбензиламины [алкил — $CH_3$, $C(CH_3)_3$ или $CH_2C(CH_3)_3$] дают соответствующие шиффовы основания с различным выходом (20—70%).

Chem. Abstrs, 1956, **50**, № 17, 11972. Katsuya Inouye

**34346. Ортоэфиры, имидоэфиры и амидины. VII. N-алкилформанилиды из алкиловых эфиров ортомуравьиной кислоты и первичных ароматических аминов; перегруппировка алкиловых эфиров N-арилформимидов. Р о б е р т с, В о г т** (Ortho esters, imidic esters and amidines. VII. N-alkylformanilides from alkyl orthoformates and primary aromatic amines; rearrangement of alkyl N-arylformimidates. **R o b e r t s R o y s t o n** M., **V o g t P a u l** J.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 18, 4778—4781 (англ.)

При р-ции $HC(OC_2H_5)_3$ (**I**) с анилином в присутствии $H_2SO_4$ при т-рах $<140°$ образуется этиловый эфир N-фенилформимида (**II**), который при т-рах $>140°$ превращается в N-этилформанилид (**III**). Такой порядок р-ций подтверждается перегруппировкой **II** при нагревании с 0,04 моля $H_2SO_4$ при 170—180° в **III** с выходом 53%, причем выход **III** повышается до 74—85% в присутствии 0,5 моля **I**; *n*-толуолсульфокислота также катализирует превращение **II** в **III**, но выход **III** не превышает 11%; в присутствии HCl р-ция не идет. При нагревании в тех же условиях смеси **II** с изоамиловым эфиром (**IV**) ортомуравьиной к-ты (**V**) получены **III** и N-изоамилформанилид (**VI**). Этиловый эфир N-*n*-хлорфенилформимида и метиловый эфир N-фенилформимида в аналогичных условиях дают N-этил-N-*n*-хлорфенилформамид (**VII**) и N-метилформанилид (**VIII**). **III** и **VI** гидролизованы кипящей 10%-ной HCl в N-этил- (т. кип. 92—93°/16 *мм*) и N-изоамил- (т. кип. 149—151°/40 *мм*, $n^{25}D$ 1,5212)-анилины. Описанным способом из анилина и метилового эфира **V** (**IX**) синтезирован (указаны в-во, выход в %, т. кип. в °С/*мм* и $n^{25}D$): **VIII**, 61, 150—153/40, 1,5611; из *м*-толуидина и **I** или **IX** получены N-этил- (77, 164—165/40, 1,5362) и N-метил-(74, 163—164/40, 1,5509)-N-*м*-толилформамиды; из *n*-хлоранилина и **I** или **IX** получены **VII**, 86, 167—168/20, 1,5559, и N-метил-(85, 165—166/20, т. пл. 51°)-N-*n*-хлорфенилформамид, гидролизованные с выходами 44—78% (указаны в во, т. кип. в °С/*мм*) N-метиланилин, 104—105,40, $n^{22}D$ 1,5701; N-этил-(125—127/40, $n^{23}D$ 1,5451) и N-метил-(120—121/40, $n^{25}D$ 1,5557)-*м*-толуидины; и N-этил-(149—150/40, $n^{25}D$ 1,5661) и N-метил-(141—142/40, $n^{25}D$ 1,5799)-*n*-хлоранилины. 0,2 моля анилина, 0,3 моля **I** и 0,008 моля $H_2SO_4$ кипятят 30 мин., отгоняют образующийся спирт, повышая т-ру бани до 170—175°, нагревают 30 мин. при 175°, перегоняют и получают **II**, выход 0,3 *г*, т. кип. 118—120°/40 *мм* и **III**, выход 75%, т. кип. 153—154°/40 *мм*, $n^{27}D$ 1,5410; при эквимолярном соотношении **I** и анилина выход **III** снижается до 48%. 0,4 моля **II**, 0,2 моля **IV** и 0,016 моля $H_2SO_4$ нагревают 0,5 часа при 180—190° и получают **III**, выход 20,3 *г*, и **VI**, выход 18,7 *г*, т. кип. 150—154°/14 *мм*, $n^{25}D$ 1,5173. Сообщение VI см. РЖХим, 1956, 43119.

Д. Витковский

**34347. Синтез синергистов пиретрума на основе метилендиоксибензола и этилендиоксибензола. Д р а б е к** (Syntéza synergetík pyretra na báze metyléndioxybenzénu a etyléndioxybenzénu. **D r á b e k J o z e f**), Chem. zvesti, 1956, **10**, № 6, 357—367 (словац.; рез. русс., нем.)

На основе метилендиоксибензола (**I**), 1-пропил-3,4-метилендиоксибензола и этилендиоксибензола (**II**) синтезированы α-[2-(бутокси)-этокси]-3,4-метилендиокситолуол (**III**), α-[2-(бутоксиэтокси)-этокси]-3,4-метилендиокситолуол (**IV**): α-[2-(этилмеркапто)-этокси]-3,4-метилендиокситолуол (**V**); α-[2-(этилсульфинил)-этокси]-3,4-метилендиокситолуол (**VI**); α-[2-(бутилмеркапто)-этокси]-3,4-метилендиокситолуол (**VII**); α-[2-(бутилсульфинил)-этокси]-3,4-метилендиокситолуол (**VIII**); α-[2-(N,N-диэтиламино)-этокси]-3,4-метилендиокситолуол (**IX**); α-[*н*-октилокси)-3,4-метилендиокситолуол (**X**); α-(*н*-октилмеркапто)-3,4-метилендиокситолуол (**XI**); α-(*н*-октилсульфинил)-3,4-метилендиокситолуол (**XII**); 3,4-метилендиоксибензилроданид (**XIII**); α-[2-(бутокси)-этокси]-2-пропил-4,5-метилендиокситолуол (**XIV**); α-[2-(бутоксиэтокси)-этокси]-2-пропил-4,5 - метилендиокситолуол (**XV**); α-[2-(бутилмеркапто)-этокси]-2-пропил-4,5-метилендиокситолуол (**XVI**); α-[2-(бутоксиэтокси)-этокси]-3,4-этилендиокситолуол (**XVII**); 1,2-метилендиокси-4-[2-(октилмеркапто)-пропил] бензол (**XVIII**) и 1,2-метилендиокси-4-[2-(октильсульфинил)-пропил]-бензол (**XIX**). **III**—**IXI**—синергисты пиретрума (**XX**); в смеси из 1 ч. **XX** и 10 ч. **III**—**XIX** инсектицидная активность (на *Musca domestica*) возрастает в порядке: **XX**; **XX** + **XVII**; **XX** + **IX**; **XX** + **XIII**; **XX** + **VI**; **XX** + **X**; **XX** + **XVIII**; **XX** + **V**; **XX** + **XI**; **XX** + **XII**; **XX** + **III**; **XX** + **VIII**; **XX** + **VII**; **XX** + **XIX**; **XX** + **IV**; **XX** + **XVI**; **XX** + **XV**. У в-в (**XXIa** У = $CH_2OCH_2CH_2XR$; **XX** + **XVI**; **XX** + **XV**. У в-в (**XXIa** Y = $CH_2OCH_2CH_2XR$; на S или SO синергетич. активность в-ва падает; при замене O на $CH_2CH_2$ наблюдается значительное снижение синергетич. активности; **XXIa** ($R' = C_3H_7$) по активности равны аналогичным, где $R' = H$. Для в-в (**XXIб** $Y = CH_2XR$; X = O, S, SO, R = алкил) замена O на S или SO снижает активность. Замена метилендиоксигруппы на этилендиокси немного снижает активность. Смесь 16,5 *г* пирокатехина (**XXII**) в 22 *мл* $CH_3OH$, 15,3 *г* $CH_2Cl_2$ в 80 *мл* $CH_3OH$, 16,5 *г* KOH в 22 *мл* воды и 3 *г* бронзовых стружек нагревают при 100—110° 15 час., разгонкой выделяют **I**, выход 34,3%. К смеси 33 *г* **XXII**, 150 *г* $CH_2Br_2$ в 120 *мл* этиленгликоля, нагретой до 100°, добавляют за 1,5 часа тремя порциями 414 *г* KOH, перемешивают 3,5 часа при 98—105°, отгоняют с паром, разгонкой выделяют **I** с выходом 45,3%; аналогично (при 120°, затем при 130—135°) получают **II** из **XXII** и этиленбромида с выходом 71,7%. Смесь 0,2 моля **I** и 20—25 *г* 40%-ного HCOH при —3 — +3° насыщают 30 *г* HCl (газ), перемешивают 1 час, разбавляют $C_6H_6$ и понемногу водой, раз-

гонкой выделяют 1-хлорметил-3,4-метилендиоксибензол, выход 65—70%, т. кип. 87°/0,1 *мм*, т. пл. 21—23°; аналогично получены (в-во, выход в %, т. кип. в °С/*мм*): 1-хлорметил-3,4-этилендиоксибензол, 60—65, 111—115/0,3; 1-хлорметил-2-пропил-4,5-метилендиокси-

XXIа,б

бензол, 66, 97—99/0,1 ($n^{20}D$ 1,5481). Смесь 12,2 *г* **I**, 20 *г* 40%-ного $CH_2O$ и 45 *мл* 37%-ной HCl насыщают 20 *г* HCl (газ) (1 час 20 мин., 30—40°), затем еще 30 *г* HCl (газ) (1,5 часа, 50—60°) обрабатывают $C_6H_6$, водой и разгонкой выделяют 1,2-*бис*-хлорметил-4,5-метилендиоксибензол, выход 50,2%, т. кип. 116—119°/0,2 *мм*, т. пл. 76°. 0,2 моля 2-бутоксиэтанола (или 2-бутоксиэтоксиэтанола, 2-этилмеркаптоэтанола, 2-бутилмеркаптоэтанола, *н*-октилмеркаптана, *н*-октанола или N,N-диэтиламиноэтанола), 0,1 моля NaOH и 60 *мл* $C_6H_6$ кипятят с отгонкой воды, через 6—18 час. добавляют 0,1 моля соответствующего хлорметильного производного, нагревают 4 часа при 80—90°, промывают водой, разгонкой выделяют соответствующее в-во с выходом 65—82% (приведены в-во, т. кип. в °С/*мм* и $n^{20}D$): **III**, 140/0,04—0,06, 1,5012; **IV**, 149/0,03—0,06, 1,5001; **V**, 116—121/0,04, 1,5476; **VII**, 150—158/0,03, 1,5365; **IX**, 115—117/0,06, 1,5112; **X**, 108/0,02, 1,4949; **XI**, 141/0,004, 1,5269; **XIV**, 160—163/0,64, 1,5021; **XV**, 179—181/0,03, 1,4983; **XVI**, 157—158/0,007, 1,5285; **XVII**, 170—174/0,04, 1,5045. 17,05 *г* пиперонилхлорида, 10 *г* KSCN и 100 *мл* спирта кипятят 5 час., фильтрат разбавляют водой, извлекают $C_6H_6$, разгонкой выделяют **XIII**, выход 35%, т. кип. 130—132°/0,02 *мм*, $n^{20}D$ 1,6021. 32,4 *г* изосафрола и 29,3 *г* *н*-октилмеркаптана нагревают при 200° при освещении УФ-светом в течение 10 час., разгонкой выделяют **XVIII**, выход 40%, т. кип. 144—148°/0,02 *мм*, $n^{20}D$ 1,5178. 0,05 моля **V** (или **VII**, **XI** или **XVIII**) окисляют 5,7 *г* 30%-ной $H_2O_2$ в 80 *мл* ацетона при обычной т-ре 24 часа, получены соответственно **VI**, $n^{20}D$ 1,5506: **VIII**, $n^{20}D$ 1,5400; **XII**, т. пл. 69°, и **XIX**, $n^{20}D$ 1,5220.

Л. Яновская

34348. **Изучение органических полисульфидов. VI. Реакция между окисями металлов и органическими полисульфидами. Миноура** (有機多硫化物の研究・第 6 報・金屬酸化物と有機多硫化物との反應について・箕浦有二), 日本ゴム協會誌, Нихон гому кёкайси, J. Soc. Rubber Ind., 1955, **28**, № 7, 399—407, 453 (япон.; рез. англ.)

Изучена р-ция между органич. полисульфидами и тиолами (1—4 S) типа $C_6H_5CH_2S$— и $CH_3C_6H_4S$— с ZnO или PbO (6 час., 135°). Из тиолов получены меркаптиды и дисульфиды: образование последних, по-видимому, объясняется окислением тиолов. Моно и дисульфиды указанных типов не реагируют с ZnO и PbO. Три- и тетрасульфиды реагируют с образованием ZnS и PbS. Три- и тетрасульфиды с группировкой $CH_3C_6H_4S$— не реагируют с ZnO; при р-ции с PbO они превращаются в дисульфиды. В р-ции с полисульфидами PbO более реакционноспособен, чем ZnO. Обсуждается вопрос о механизме вулканизации синтетич. каучуков типа полисульфидов окисями металлов. В-ва с HS-группами превращаются в меркаптид или сульфид, что ведет к увеличению степени полимеризации. Сообщение V см. РЖХим, 1957, 15268.

Chem. Abstrs, 1956, **50**, № 13, 9777. T. Yamazaki

34349. **Трибензилсульфониевые соли и молекулярная перегруппировка гидрата окиси трибензилсульфония. Паскуаль Тереса, Санчес-Бельидо** (Sales de tribencil-sulfono y transposicion molecular del hidroxido de tribecil sulfonia. Pascual Teresa J. de, Sanchez Bellido H.), An. real soc. española fís. y quím., 1954, **50B**, № 1, 71—78 (исп.)

$(C_6H_5CH_2)_3SClO_4$ (**I**) получен по улучшенному методу, выход 93%. 2,3 *г* **I** и 8 *мл* $C_5H_5N$ оставляют на 12 час., добавляют эфир, масло кристаллизуют из $CH_3OH$, получают 1,15 *г* $C_5H_5N(CH_2C_6H_5)ClO_4$, т. пл. 85°. Из маточного р-ра выделяют 1,02 *г* $(C_6H_5CH_2)_2SO_2$ (**II**). **I** с KOH + $CH_3OH$ не дает $(C_6H_5CH_2)_3SOH$, но образует смесь в-в: (**III**), т. пл. 64°, и (**IV**), т. пл. 135°, для последнего ранее (Chem. Abstrs, 1932, **26**, № 2, 439) были предложены структуры $C_6H_5CH(CH_2C_6H_5)SCH_2C_6H_5$ и $[C_6H_5CH(CH_2C_6H_5)]_2S_2$ (**IVa**). Окисление масла посредством $H_2O_2$ приводит к 2 парам изомерных сульфонов: (**V**), т. пл. 123° (**Va**) и т. пл. 160°; т. пл. 250° и т. пл. 228°. Окисление **II** ($H_2O_2$) дает **IVa**. Перегонка масла приводит к $C_6H_5CH = CHC_6H_5$ и $(C_6H_5CH_2)_2S_2$. Смесь 1,54 *г* **II**, 0,3 *г* $NaNH_2$, 0,96 *г* $C_6H_5CH_2Cl$ и 15 *мл* $C_6H_6$ кипятят 8 час., $C_6H_6$ удаляют после промывания HCl (к-той), добавлением 10 *мл* эфира осаждают $C_6H_5CH(CH_2C_6H_5)SO_2CH_2C_6H_5$ (**VI**), т. пл. 115—116°; удаление эфира приводит к $[C_6H_5CH(CH_2C_6H_5)]_2SO_2$, т. пл. 179—180°. По описанному методу (Baumann, Fromm, Ber., 1895, **28**, 297) получают **IVa**, т. пл. 113°, и $C_6H_5CH(CH_2C_6H_5)SH$, т. пл. 41°. Так как **Va** отличается от **VI**, а **IV** от **IVa**, то структуры Гинсберга неверны. **V** и **Va** являются *о*- и *n*-$C_6H_5CH_2C_6H_4CH_2SO_2CH_2C_6H_5$. Обработкой $(C_6H_5CH_2)_3SHSO_4$ 0,1 н. NaOH до нейтр. р-ции и добавлением конц. HCl получен $(C_6H_5CH_2)_3SCl$, т. пл. 82°.

Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 5, 3053. R. J. Brotherton

34350. **Получение *n,n'*-замещенных производных тетрафенил-N,N'-диметилтиомочевины и исследование их физиологической активности в двух направлениях. Занден, Врис, Ханделе** (Preparation of *p,p*-substituted tetraphenyl-N,N'-dimethyl-thiourea derivatives and investigation into their physiological activity in two fields. Zanden J. M. van der, Vries G. de, Handele M. J.), Recueil trav. chim., 1956, **75**, № 9-10, 1125—1128 (англ.)

Для изучения противотуберкулезного и фунгицидного действия синтезированы $[(n\text{-}RC_6H_4)(n\text{-}R'C_6H_4)\text{-}CHNH]_2CS$ (**I** R = R' = Cl; **II** R = Cl, R' = $OC_2H_5$; **III** R = R' = $OC_2H_5$). Из замещ. бензофенонов р-цией Лейкарта получены соответствующие $n\text{-}RC_6H_4(n\text{-}R'C_6H_4)\text{-}CHNH_2$ (перечислены R,R', выход хлоргидрата в %, т. пл. хлоргидрата и т. пл. амина в °С): Cl, Cl, 64, 300—302, 63—64; Cl, $OC_2H_5$, ~ 100, ~ 250, 57—58; $OC_2H_5$, $OC_2H_5$, 36, ~ 225, 66—67. Последние действием $J_2$ и пиридина в $CS_2$ превращены в **I**—**III** (перечислены в-ва, выход в %, т. пл. в °С): **I**, 53, 210—211; **II**, 23, 169—170; **III**, —, 180. Полученные в-ва лишены заметной активности.

А. Берлин

34351. **Новый способ присоединения сероводорода к нитрильной группе в арилсульфонилцианамидах. Фёлди, Фёлди, Фёлди** (A novel addition of hydrogen sulphide to the nitrile group of aryl-sulphonylcyanamides. Földi Z., Földi T., Földi A.), Chemistry and Industry, 1956, № 42, 1230 (англ.)

Описано действие $H_2S_2O_3$ на арилсульфонилцианамиды по схеме: $ArSO_2NHCN$ (**I**) → $ArSO_2NHC(=NH)\text{-}S_2O_3H$ ↓ $ArSO_2NHCSNH_2$ (**II**). Р-ция протекает при pH 1—3. К 0,5 *М* р-ру $Na_2S_2O_3$, насыщ. $SO_2$, прибавлен водн. р-р Na-соли **I** (Ar = *n*-$CH_3CONHC_6H_4$), содержащий $SO_2$; через несколько часов выпадают 85% **II** (Ar = *n*-$CH_3CONHC_6H_4$), т. пл. 200—201°.

А. Берлин

34352. **Ацетаты хинолимидов. II. Ацетаты 2,4,6-триметил-*о*-хинолбензолсульфонилимида и 2,4-диметил-*о*-хинолбензолсульфонилимида. Адамс, Брауэр** (Quinol imide acetates. II. 2,4,6-trimethyl-*o*-quinolbenzenesulfonimide acetate and 2,4-dimethyl-*o*-quinolbenzenesulfonimide acetate. Adams Roger, Brower K. R.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 18, 4770—4773 (англ.)

$(CH_3COO)_4Pb$ в р-ре $CHCl_3$ превращает N-бензолсульфонил-2,4,6-триметил-(**I**) и N-бензолсульфонил-2,4-диметил-(**II**)-анилины в ацетаты 2,4,6-триметил-(**III**) и 2,4-диметил-(**IV**)-*о*-хинолбензолсульфонилимидов. **III** и **IV** окисляют HJ и HBr, каталитич. восстанавливаются в **I** и **II** и присоединяют $CH_3COOH$, HCl, $C_6H_5SO_2H$, $CH_2(COOC_2H_5)_2$, $CH_2(COCH_3)_2$, $CH_3MgJ$, HCN или $C_6H_5SH$, одновременно теряя $CH_3COOH$ и превращаясь в производные **I** (**Va — з**) или **II** (**VIa — ж**). **Va** получается с хорошим выходом при кратковременном нагревании **III** с $CH_3COOH$, медленнее при кипячении **III** в спирте, а также при р-ции **I** с $(CH_3COO)_4Pb$ в $CH_3COOH$. Строение **Va** доказано гидролизом конц. $H_2SO_4$ при 20° в *м*-аминомезитол, т. пл. 134—136° (из разб. сп.), синтезированный также диазотированием 3-нитромезидина, разложением полученного диазосоединения горячей $H_2SO_4$ и восстановлением продукта над скелетным Ni. Р-ция **III** с HCN протекает ненормально, так как при этом главным образом получается в-во, имеющее, вероятно (по данным УФ-спектра) строение 2,4,6-триметил-5-бензолсульфимидо-6-цианоциклогексадиена1,3 (**VII**).

V, VI

**V** $R = CH_3$, **а** $R' = CH_3COO$, **б** $R' = Cl$, **в** $R' = CH(COCH_3)_2$, **г** $R' = CH_3$, **д** $R' = SC_6H_5$, **е** $R' = CN$, **ж** $R' = SO_2C_6H_5$, **з** $R' = CH_2COOH$; **VI** $R = H$, **а** $R' = CH_3COO$, **б** $R' = Cl$, **в** $R' = CH(COCH_3)_2$, **г** $R' = CH_3$, **д** $R' = SC_6H_5$, **е** $R' = CH = (COOC_2H_5)_2$, **ж** $R' = OC_2H_5$, **з** $R' = CH_2COOH$

При нагревании **IV** с $CH_3COOH$ образуется **VIa**, но при перегруппировке **IV** в диоксане в присутствии $H_2SO_4$ получается N-бензолсульфонил-2,4-диметил-3-ацетоксианилин (**VIII**). Строение **VIa** и **VIII** доказано встречным синтезом из 5-нитро-(**IX**) или 3-нитро-(**X**)-2,4-диметилфенолов. **IV** присоединяет также спирт, образуя **VIж**, синтезированный также этилированием **IX** $C_2H_5Br$, восстановлением продукта над Pt (из $PtO_2$) и превращением полученного амина в **VIж**. **III** не реагирует со спиртом. **VIa** декарбоксилирован в **VIз**, 50 *г* **I** и 85 *г* $(CH_3COO)_4Pb$ в смеси 50 *мл* $CH_3COOH$ и 0,8 *л* $CHCl_3$ оставляют на 24 часа при 28°, встряхивают с водой, фильтруют, органич. слой извлекают р-ром щелочи и выделяют **III**, выход 50%, т. пл. 142—143° (из сп.). 10 *г* **II** и 22 *г* $(CH_3COO)_4Pb$ в 150 *мл* $CHCl_3$ оставляют на 15 мин. при 20°, выливают на лед и выделяют **IV**, выход 25%, т. пл. 126—127° (из сп.). 0,5 *г* **III** и 20 *мл* $CH_3COOH$ кипятят 30 мин и получают **Va**, выход 60%, т. пл. 167—168° (из сп.); из 0,5 *г* **IV** и 5 *мл* $CH_3COOH$ (15 мин., 100°) получают **VIa**, выход 60%, т. пл. 161—162° (из сп.). 0,5 *г* **IV** и 5 *мл* диоксана, содержащих 1 каплю конц. $H_2SO_4$, оставляют на несколько минут, выливают на лед и получают **VIII**, выход 60%, т. пл. 163—164° (из сп.). Ацетат **IX** (из 20 *г* **IX**) в 50 *мл* пиридина восстанавливают над скелетным Ni, добавляют 7 *г* $C_6H_5SO_2Cl$ и получают **VIa**, выход 8 *г*. Аналогично из ацетата **X**, т. кип. 172—175°/15 *мм*, получают **VIII**, выход 22%. Р-р 1 *г* **III** или **IV** в 20 *мл* $CHCl_3$ насыщают HCl, отгоняют р-ритель и получают **Vб**, выход 90%, т. пл. 163—164° (из разб. сп.), или **VIб**, т. пл. 151—152° (из сп.). К нагретому р-ру 0,5 *г* **III** или **IV** и 1 *г* ацетилацетона в 6 *мл* спирта приливают 0,2 *г* KOH (в случае **IV** — $CH_3ONa$), по окончании р-ции подкисляют $CH_3COOH$, выливают на лед и получают **Vв**, т. пл. 260° (разл.; из сп.), или **VIв**, выход 85%, т. пл. 189—190° (из сп.). К р-ру $CH_3MgJ$ (из 20 *г* $CH_3J$ и 4 *г* Mg) приливают 10 *г* **III** или **IV** в 40 *мл* $C_6H_6$ и получают **Vг**, выход 80%, т. пл. 175—177° (из сп.), или **VIг**, выход 90%, т. пл. 135—136° (из сп.). 0,5 *г* **III** или **IV**, 0,3 *г* $C_6H_5SH$ и 2 *мл* спирта оставляют на 12 час. и отделяют **Vд**, выход 75%, т. пл. 174—175° (из сп.), или **VIд**, выход 25%, т. пл. 175—176° (из петр. эф.). К взвеси 12 *г* **III** в 25 *мл* спирта добавляют 4 *г* HCN и 5 *г* $N(C_2H_5)_3$, оставляют на 12 час., отделяют **VII**, выход 6 *г*, т. пл. 156—157° (из сп.), фильтрат смешивают с водой и извлекают эфиром **Ve**, выход 2 *г*, т. пл. 162—164° (из сп.). 0,5 *г* **III** и 0,5 *г* бензолсульфиновой к-ты в 5 *мл* спирта оставляют на 12 час. и получают **Vж**, выход 50%, т. пл. 192—193° (из сп.). 10 *г* **III** и 0,2 *л* 10%-ного р-ра KOH кипятят 2,5 часа, насыщают $CO_2$, подкисляют конц. HCl и отделяют **Vз**, т. пл. 218—220° (из сп.). Взвесь 1 *г* **VI** и 1,5 *г* $CHNa(COOC_2H_5)_2$ в 25 *мл* эфира встряхивают несколько минут и выделяют (см. **Vз**) **VIe**, выход 77%, т. пл. 145—146°. 0,3 *г* **VI** и 4 *мл* спирта кипятят 16—18 час. и получают **VIж**, т. пл. 180—181° (из сп.). 15 *г* **IX**, 5 *г* NaOH, 0,1 *л* воды, 0,1 *л* спирта и 14 *г* $C_2H_5Br$ кипятят 1,5 часа, извлекают эфиром, перегоняют, фракцию т. кип. 135—145°/0,7 *мм* гидрируют в 25 *мл* $CH_3OH$ над Pd/C, приливают 3,5 *г* $C_6H_5SO_2Cl$ и получают **VIж**, выход 65%. Все т-ры плавления исправлены. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 43138. Д. Витковский

34353. **Ацетаты хинолимидов. III. Реакции присоединения ацетата 2-метил-*о*-нафтохинол-*n*-толуолсульфонилимида.** **Адамс, Данбар** (Quinol imide acetates. III. Addition reactions of 2-methyl-*o*-naphthoquinol-*p*-toluenesulfonimide acetate. Adams Roger, Dunbar Joseph E.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 18, 4774—4778 (англ.)

Ацетат 2-метил-*о*-нафтохинол-*n*-толуолсульфонилимида (**I**), полученный окислением $(CH_3COO)_4Pb$ 2-метил-1-*n*-толуолсульфониламинонафталина (**II**), присоединяет HCl, HBr, или $CH_3COOH$, теряя одновременно $CH_3COOH$ и превращаясь соответственно в 3-хлор-(**IIIa**), 3-бром (**IIIб**) или 3-ацетокси-(**IIIв**)-2-метил-1-*n*-толуолсульфониламинонафталины. Строение **IIIa** доказано гидролизом конц. $H_2SO_4$ при 5° в 3-хлор-2-метил-1-нафтиламин, выделенный в виде сульфата, т. пл. 208° (разл., из $CH_3OH$), окисленного (в $CH_3COOH$) 30%-ной $H_2O_2$ в 3-хлор-2-метил-1,4-нафтохинон, т. пл. 151—152° (из $CH_3OH$) и превращенного диазометодом в 3-хлор-2-метилнафталин, т. пл. 91—92° (из $CH_3OH$). HCN в присутствии $N(C_2H_5)_3$ также присоединяется к **I**, но без выделения $CH_3COOH$, образуя 2-ацетокси-2-метил-1-циано-1-*n*-толуолсульфониламино-1,2 - дигидронафталин (**IV**), который при действии 10%-ного р-ра щелочи (11 час, 20°) превращается в 2-метил-1-*n*-толуолсульфониламинонафталин (**V**), а при действии конц. $H_2SO_4$ (15 мин., 20°) в 4-амино-1-циано-2-метилнафталин, т. пл. 188° (из сп.), дезаминированный в 2-метил-1-цианонафталин. $CH_3MgJ$, присоединяясь к **I**, неожиданно дает 1,2,4-триметилнафталин (**VI**). При попытке присоединения к **I** $C_6H_5SO_3H$ в $CH_3COOH$ получен **IIIв**. При действии HF на р-р **I** в $CH_3COOH$ получен 3-окси-2-метил-1-*n*-толуолсульфониламинонафталин (**VII**). Фенол, ацетилацетон и морфолин не реагируют с **I**; тиофенол и этилмеркаптан в присутствии $N(C_2H_5)_3$ восстанавливают **I** в **V**. Строение полученных в-в подтверждено данными ИК- и УФ- спектров. Предложен ионный механизм исследованных р-ций. К кипящей взвеси 80,4 *г* 2-метил-1-нитронафталина и 20 *г* скелетного Ni в 0,5 *л* $CH_3OH$ приливают по каплям 50 *мл* 85%-ного $N_2H_4 \cdot H_2O$ в 50 *мл* $CH_3OH$, размешивают 30 мин., отгоняют $CH_3OH$, продукт извлекают эфиром, добавляют HCl и выделяют хлоргидрат 2-метил-1-нафтиламина (**VIII**), выход 95%. Из 40 *г* **VIII** в 0,3 *л* пиридина и 42,6 *г* *n*-$CH_3C_6H_4SO_2Cl$ получают **II**, выход 81%, т. пл. 194—195° (из $CH_3COOH$). 20 *г* **II**, 28,8 *г* $(CH_3COO)_4Pb$ и 0,5 *л* $CHCl_3$ кипятят 2 часа и выделяют **I**, выход 62%, т. пл. 159—160° (из $CH_3OH$). В р-р 4 *г* **I** в 30 *мл* $CHCl_3$ пропускают в течение 45 мин. HCl, оставляют на 1,5 часа при 20° и получают **IIIa**, выход 82%, т. пл. 174—175° (из водн. $CH_3COOH$). 1 *г* **I**, 25 *мл*

$CH_3COOH$ и 5 *мл* 48%-ного р-ра HBr нагревают 2 часа при 100°, приливают воду и выделяют **IIIб**, выход 58%, т. пл. 197,5—198° (разл., из сп.). К 2 *г* **I** и 0,92 *г* $C_6H_5SO_2Na$ в 80 *мл* $CH_3COOH$ добавляют 6 капель конц. $H_2SO_4$, оставляют на 46 час. и получают **IIIв**, выход 58%, т. пл. 202—203° (из $CH_3COOH$). К 4 *г* **I** и 2 *мл* $N(C_2H_5)_3$ в 75 *мл* $C_6H_6$ добавляют 4 *мл* жидкого HCN (не безводн.), оставляют на 17 час. при 20°, р-р концентрируют, приливают петр. эфир и отделяют **IV**, выход 85%, т. пл. 210° (разл., из сп.). К р-ру 6 *г* **I** в 0,1 *л* $C_6H_6$ приливают при 20° р-р $CH_3MgJ$ (из 10,08 *г* $CH_3J$ и 1,6 *г* Mg в 150 *мл* эф.), смесь оставляют на 4,5 часа при 20°, встряхивают с 0,1 *л* насыщ. р-ра $NH_4Cl$, органич. слой концентрируют до 0,5 объема, приливают 0,1 *л* петр. эфира, фильтруют, отгоняют р-ритель, продукт возгоняют при 60°/1 *мм* и получают **VI**, выход 53%, т. пл. 53—54° (из сп.); пикрат, т. пл. 149° (из $CH_3OH$). К 0,5 *г* **I** в 20 *мл* $CH_3COOH$ приливают при 50° 1 *мл* 49%-ного р-ра HF, оставляют на 9 час. при 20° и получают **VII**, выход 41%, т. пл. 197° (разл., из водн. $CH_3COOH$). Все т-ры плавления исправлены.
Д. Витковский

**34354. Сульфирование β-дикетонов диоксансульфотриоксидом. Гудриниеце Э. Ю., Дрейманис Э. Я., Ванаг Г. Я.**, Докл. АН СССР, 1956, **110**, № 5, 786—788

Осуществлено сульфирование ряда β-дикетонов (вероятно в енольной форме) диоксансульфотриоксидом (I), полученные при этом сульфокислоты выделены в виде Na-солей с 70—80%-ными выходами. К суспензии 0,025 моля **I** в 50 *мл* $CH_2ClCH_2Cl$ прибавляют 0,05 моля индандиона-1,3 при 20—25°, через 1,5 часа разбавляют 50 *мл* воды, прибавляют NaCl, выделяют Na-соль индандион-1,3-сульфокислоты-2 (**II** — к-та), которую кристаллизуют из разб. спирта, выход 69%. При насыщении р-ра **II** KCl, $NH_4Cl$ или $NH(C_2H_5)_2 \cdot HCl$ получают соответственно K-, $NH_4$- и $NH(C_2H_5)_2$-соли **II**. Аналогично получены Na-соли 2-фенилиндандион-1,3-сульфокислоты-2, 5,5-диметилциклогександион-1,3-сульфокислоты-2, 5-фенилциклогександион-1,3-сульфокислоты-2, *пери*-нафтиндандион-1,3-сульфокислоты-2 и дибензоилметансульфокислоты. П. Аронович

**34355. N-замещенные производные 1-, 2- и 4-аминофлуорена. Савицкий, Частейн** (N-substituted 1-, 2-, and 4-aminofluorene derivatives. Sawicki Eugene, Chastain Barbara), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 9, 1028—1030 (англ.)

Для изучения канцерогенного действия синтезирован ряд замещ. аминофлуоренов. Улучшен способ получения 1-аминофлуорена (**I**). Из хлорангидрида флуоренонкарбоновой-1 к-ты (**II** — к-та) (т. пл. 130—131°) в ацетоне и $NaN_3$ в воде получено 62% азида **II**, т. пл. 148—150° (из гептана). Кипячением последнего с $(CH_3CO)_2O$ (4 часа) получено 10% N,N'-*бис*-(флуоренонил)-мочевины, т. пл. 283—285° (из бзл.), и после прибавления воды к маточному р-ру ~ 90% неочищ. 1-ацетамидофлуоренона (**III**), т. пл. 137—138° (из водн. $CH_3COOH$). Смесь 2,79 *г* неочищ. **III**, 1,4 *г* NaOH, 35 *мл* $(HOCH_2)_2$ и 4 *мл* 85%-ного $NH_2NH_2 \cdot H_2O$ кипятили 2,5 часа, затем выпаривали до 205° и снова кипятили 3 часа; выделен **I**, выход 65% (на азид **II**), т. пл. 124—125° (из гексана). По обычным методам получены следующие производные флуорена (перечислены положение заместителя, заместитель, выход в %, т. пл. в °С и в скобках р-ритель): 1, $NHCOOCH_2CH_2F$, 55, 123—125 (гексан); 1, $NHCOCH_2F$ (**IV**), 85, 186—187 (гептан); 1, $NHCOCHF_2$ (**V**), 95, 146—147 (гептан); 1, $NHCOCF_3$ (**VI**), 98, 154—155 (гексан); 1, $NHCOC_2F_5$ (**VII**), 95, 150—151 (гексан); 1, $N = CHC_6H_5$ (**VIII**), 80, 84—86 (пентан); 1, $N = CHC_6H_4NO_2$-4, 45, 198—199 (водн. $CH_3OCH_2CH_2OH$); 2, $NHCOCH = CHCH = CHO$, 88, 198—199 (бзл.); 2, $NHCOC_6H_4OCH_3$-4, 85, 236—237 (ксилол); 2, $NHCOOCH_2CH_2Cl$, 90, 122 (гептан); 2, $NHCOCCl_3$, 85, 193—194 ($CH_3OH$); 2, NHCO-4-$C_5H_4N$, 83, 223—224 (ксилол); 2, $NHCONHC_2H_5$ (**IX**), 95, 236 (разл., $CH_3OH$); 2, $NHCOOCH_2CH = CH_2$, 38, 110—111 (гептан); 2, N = CH-1-$C_{10}H_7$, 85, 126—127 (гептан); 2, $N = CHC_6H_3(O_2CH_2)$-3,4, 90, 179—180 (гептан); 2, $N = CHC_6H_4CH_3$-4, 85, 158—159 (гептан); 2, $N = CHC_6H_4$-*изо*-$C_3H_7$-4, 85, 158—159 (гептан); 2, $N = CHC_6H_4NHCOOCH_3$-4, 70, 227—230 (разл., ксилол); 4, **IV**, 90, 175—176 (гептан); 4, **V**, 95, 172—173 (водн. $CH_3OH$); 4, **VI**, 97, 153—154 (гексан); 4, **VII**, 95, 144—145 (гептан); 4, **IX**, 90, 253—254 ($CH_3OH$); 4, **VIII**, 88, 124—125 (гексан); 4, CONH-*изо*-$C_3H_7$, 78, 157—158 (гептан); 4, $CONHC_4H_9$, 75, 136—137 (гептан); 4, $CON(C_2H_5)_2$, 82, 72—73 (пентан); 4, $CONHC_2H_5$, 72, 138—139 (гептан). А. Берлин

**34356. 9-флуоренилнитрат. Чизман** (9-fluorenyl nitrate. Cheeseman G. W. H.), Chemistry and Industry, 1956, № 46, 1390—1391 (англ.)

9-флуоренилнитрат (I) получен с хорошим выходом из 1 моля 9-хлорфлуорена и 1 моля $AgNO_3$ в $CH_3CN$. Из **I** и ацетамида образуется N-(9-флуоренил)-ацетамид, т. пл. 249—255° (разл.). При действии р-ра KOH в $CH_3OH$, бензиламина или морфолина **I** легко превращается в флуоренон. При взаимодействии флуоренона-9 с анизолом (**II**) или фенолом в $CH_3NO_2$ при 100° в присутствии $HClO_4$ образуются соответственно 9-*п*-метоксифенилфлуорен (**III**), т. пл. 121—122,5°, и 9-*п*-оксифенилфлуорен, т. пл. 182—183° (разл.). Однако из **I** и **II** в $CH_3CN$ в присутствии $HClO_4$ (24 часа, 20°) **III** не образовался. А. Берлин

**34357. Восстановление в жидком аммиаке. VIII. Эфиры нафтолов, 1-метилнафталин. Метилирование в жидком аммиаке. Хюккель, Фефера** (Reduktionen in flüssigem Ammoniak VIII. Naphtholäther, 1-Methyl-naphthalin. Methylierungen in flüssigem Ammoniak. Hückel Walter, Vevera Erwin), Chem. Ber., 1956, **89**, № 9, 2105—2114 (нем.)

При действии Na на р-р β-$C_{10}H_7OCH_3$ (**I**) в смеси эфира и жидкого $NH_3$ образуется метиловый эфир $\Delta^1$-дигидро-β-нафтола (**II**) (т. кип. в смеси с **I** 107—108°/14 *мм*, т. пл. —8°) и тетралин. После восстановления **I** Na в спирте выделен только **II**. Строение **II** доказано образованием при озонировании в $CCl_4$ *о*-карбоксигидрокоричной к-ты [анилид, т. пл. 151—152° (из водн. сп.)] и немного фталевой к-ты (**III**). При озонировании метилового эфира $\Delta^2$-дигидро β-нафтола образуется *о*-фенилендиуксусная к-та (анилид, т. пл. 230° (из сп.)). Из очищ. α-$C_{10}H_7OCH_3$ (т. пл. +5,5° $n^{20}D$ 1,6221, $d_4^{20}$ 1,097) и Na получено немного α-тетралона, $C_{10}H_8$ и $\Delta^2$-дигидронафталин, т. пл. 24°. При восстановлении 1-метилнафталина (**IV**) Na (в смеси эфира и жидкого $NH_3$, и на р-р в сп.) получен 1-метил-$\Delta^2$-дигидронафталин (**V**), т. кип. 110°/13 *мм*, $n^{20}D$ 1,5631, $d_4^{20}$ 1,003; комплекс с уксуснокислой ртутью (у авторов $C_{13}H_{16}O_3Hg$ (?)), т. пл. 163° (из бзл.). Из **V** получены 1-метил-2,3-дибромтетралин, т. пл. 86° (из $CH_3OH$), окись **V**, т. пл. 91—92° (из петр. эф.), и гидратацией последней — 1-метил-2,3-*транс*-диокситетралин, т. пл. 137—138° (из воды). При озонировании **V** образуется **III**, а при дегидрировании $KNH_2$ в жидком $NH_3$ образуется **IV**. Кипячением 6 час. с $C_2H_5ONa$ **V** изомеризован в 1-метил-$\Delta^1$-дигидронафталин, т. кип. 100—102°/14 *мм*, $n^{20}D$ 1,5709, $d_4^{20}$ 0,9978. К 39 *г* $C_{10}H_8$ в 100 *мл* эфира прибавлено 15 *г* Na и 300 *мл* жидкого $NH_3$, а затем при —50 до —70° $CH_3Br$ до обесцвечивания, получено 44 *г* 1,2-диметил-$\Delta^1$-дигидронафталина (**VI**), т. кип. 105—106°/14 *мм*. При дегидрировании **VI** образуется 1,2-диметилнафталин (**VII**), т. пл. —20 до —18°; пикрат, т. пл. 139—140°. Из **VII** бромированием при 200° получен ω,ω'-дибром-1,2-диметилнафталин, т. кип. 190°/12 *мм*, который после обработки $CH_3COOK$ в спир-

те окислен щел. р-ром $KMnO_4$ в нафталиндикарбоновую 1,2 к-ту. При аналогичном метилировании **IV** выделен 1,2,4-триметил-$\Delta^1$-дигидронафталин (**VIII**), т. кип. 118—120°/14 *мм*; дибромид, т. пл. 94—95° (из $CH_3OH$). Дегидрированием **VIII** превращен в 1,2,4-триметилнафталин, т. пл. 54—55° (из петр. эф.). Сообщение VII см. РЖХим, 1957, 30536. А. Берлин

34358. **Восстановление 9-формилантрацена алюмогидридом лития. Ромо, Ромо-де-Вивар** (Reducción de 9-antraldehido con hidruro doble de litio y aluminio. Romo J., Romo de Vivar A.), Bol. Inst. quím. Univ. nac, autónoma México, 1956, 8, № 1, 10—16 (исп.)

Восстановление 9-формилантрацена (**I**) $LiAlH_4$ в кипящем тетрагидрофуране (**II**) приводит к 1,2-(9′, 9″-диантрил)-этанолу (**III**) и 1,2-(9′,9″-диантрил)-этану (**IV**). Строение **IV** подтверждено независимым синтезом действием Mg на 9-бромметилантрацен (**V**). Строение **III** подтверждено получением ацетата и бензоата, а также ИК-спектром. Восстановление **I** $LiAlH_4$ в диоксане или **II** при ~20° или в кипящем эфире приводит исключительно к 9-оксиметилантрацену (**VI**) (ср. РЖХим, 1956, 57876). **III** образуется, по-видимому, в результате конденсации первоначально возникающего **VI**, а **IV** образуется восстановлением **III**. Эта схема р-ции подтверждена получением **III** и **IV** восстановлением **VI** $LiAlH_4$ в кипящем **II** и образованием **IV** восстановлением **III** в тех же условиях. При окислении **I** $CrO_3$ в $CH_3COOH$ образуется антрахинон. 3 *г* **I** в 400 *мл* эфира и 1 *г* $LiAlH_4$ 100 *мл* эфира кипятят 4 часа, получено 2,87 *г* **VI**, т. пл. 155—157°; ацетат [**V**, $(CH_3CO)_2O$, пиридин, ~20°, 15 час.] т. пл. 116—117° (из ацетона-гексана). 4 *г* **I** в 100 *мл* **II** и 1,6 *г* $LiAlH_4$ в 50 *мл* **II** кипятят 2 часа, разбавляют водой, подкисляют разб. HCl, осадок извлекают ацетоном, в остатке 400 *мг* **IV**, т. пл. 321—323° (из бзл.), упариванием ацетонового р-ра и добавкой гексана выделено 2,88 *г* **III**, т. пл. 208—210°; ацетат, т. пл. 185—186° (из хлф.-гексана); бензоат т. пл. 171—172° (из ацетона-эф.). От т-ры 1 *г* **VI** в 100 *мл* $C_6H_6$ отгоняют 30 *мл* р-рителя, добавляют 1 *г* $PBr_3$, кипятят час, получено 970 *мг* **V**, т. пл. 140—142° (из хлф.-эф.); 1,125 *г* **V**, 100 *мл* эфира и 300 *мг* Mg кипятят 80 мин., получено 540 *мг* **IV**.

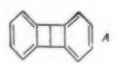
Л. Яновская

34359. **Хлорметилирование антрацена. Гудриниеце Э. Ю., Ванаг Г. Я.**, Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 11, 3123—3125

Хлорметилированием антрацена (**I**) в смеси $CH_3COOH$ и $H_3PO_4$ (ср. РЖХим, 1956, 22430) при 80—85° получен с хорошим выходом 9,10-*бис*-(хлорметил)-антрацен (**II**), превращенный в 9,10-*бис*-(пиперидинометил)-(**III**) и 9,10-*бис*-анилинометил)-антрацен (**IV**); продолжительность гидролиза динитрила 9,10-антраценилендиуксусной к-ты сокращается вдвое, если сначала в разб. $H_2SO_4$ (2 : 3) получать диамид и затем в спирт. р-ре щелочи к-ту. 35,6 *г* **I**, 22 *г* $CH_2O$, 130 *мл* $CH_3COOH$, 16,5 *мл* 85%-ной $H_3PO_4$ и 80 *мл* конц. HCl размешивают 4—5 час. при 80—85°, приливают 0,3 *л* воды и отделяют **II**, выход 83,9%, т. пл. 280° (из ксилола); при медленном нагревании реакционной смеси до 80° выход **II** снижается до 15%. 2,7 *г* пиперидина кипятят 20—30 мин., через ~12 час. разбавляют водой и отделяют **III**, выход 94,6%, т. пл. 204° (из сп.-ацетона); аналогично получен **IV**, выход 81,5%, т. пл. 268° (из диоксана). Д. В.

34360. **Реакции конденсации уксуснокислых эфиров некоторых многоатомных спиртов с ароматическими углеводородами в присутствии безводного хлористого алюминия. Лагидзе Р. М.**, Тр. Ин-та химии АН ГрузССР, 1956, **12**, 157—168

Продукт конденсации ($C_{14}H_{10}$ (**I**)) диацетата 1,4-бутиндиола с $C_6H_6$ (см. Лагидзе Р. М., Петров А. Д., Докл. АН СССР, 1952, **83**, 235) гидрируется при 185° над скелетным Ni в в-во, т. заст. —39°, из которого при действии Pd/C при 270° регенерируется **I**. **I** не гидрируется над Pd/C, не дает пикрата, образует монобромид, т. пл. 65°, и мононитропроизводное, т. пл. 129°, восстанавливающееся в амин, т. пл. 95°. При озонировании **I** получены HCOOH, $C_6H_5COOH$ и *o*-фталевая к-та; при окислении $CrO_3$ в $CH_3COOH$ — в-во, т. пл. 111—112°;




оксим, т. пл. 176°, дающие р-цию на хинон с Zn-пылью и $CH_3COOH$, и образующие с анилином аддукт, т. пл. 159°, и бромид, т. пл. 83°. Автор считает возможным приписать **I** строение, изображенное ф-лой *A*. Д. В.

34361. **Циклизация *транс*-8-фенилоктен-5-овой кислоты. Анселл, Браун** (The cyclization of *trans*-8-phenyloct-5-enoic acid. Ansell M. F., Brown S. S.), Chemistry and Industry, 1956, № 37, 984 (англ.)

*Транс*-8-фенилоктен-5-овая к-та (**I**), т. кип. 135°/$10^{-3}$ *мм*, $n^{20}D$ 1,5173; *п*-бромфенациловый эфир, т. пл. 42°; фенилгидразид, т. пл. 99°; амид, т. пл. 95° (полученная из *транс*-7-фенилгептен-4-ола-1) циклизуется горячей полифосфорной к-той в 7-кето-1,2,3,10а-тетрагидроплейадан (**II**), т. пл. 63°; хлорангидрид **I** при действии $AlCl_3$ в $CS_2$ превращается в 1-кето-1,2,3,4,4а,9,10,10а-октагидрофенантрен, т. пл. 76°; оксим, т. пл. 184°; семикарбазон, т. пл. 218°; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 212°, дегидрированный в 1-метилфенантрен. Д. Витковский

34362. **Синтез нафта(2′,1′-1,2)-флуорена. Насипури** (Synthesis of 2′-1′naphtha-1 : 2-fluorene. Nasipuri D.), Sci. and Culture, 1956, **22**, № 4, 232—233 (англ.)

Метиловый эфир β-(2-карбометокси-3,4-дигидрофенантрил-1)-пропионовой к-ты (**I**) дегидрированием с S с последующим гидролизом превращен в β-(2-карбоксифенантрил-1)-пропионовую к-ту, диметиловый эфир которой (т. пл. 125°) при циклизации по Дикману дал 2′-карбометокси-3′-оксо-1,2-циклопентенфенантрен (**II**). Na-производное **II** при взаимодействии с йодметилатом 1-(N-пиперидино)-бутанона-3 в $CH_3OH$ превращается в 2′-γ-оксобутил-**II** (т. пл. 170°), который при нагревании со смесью $CH_3COOH$-HCl циклизуется в нафта-(2′,1′-1,2)-6-оксо-6,7,8,9-тетрагидрофлуорен, т. пл. 260—262°. Последний после восстановления $LiAlH_4$ в соответствующий спирт и нагревания с 30%-ным Pd/C дал нафта-(2′,1′-1,2)-флуорен, т. пл. 327—328°. Из 8-метил-**I** циклизацией по Дикману получен 3′-оксо-3,4-дигидро-8-метил-1,2-циклопентенофенантрен, т. пл. 250°. А. Берлин

34363. **Аномалии при восстановлении 2,2′-диацетилбифенила. Холл, Ладбери, Лесли, Тернер** (Anomalies in the reduction of 2 : 2′-diacetyldiphenyl. Hall D. Muriel, Ladbury Joan E., Lesslie Mary S., Turner E. E.), J. Chem. Soc., 1956, Sept., 3475—3482 (англ.)

Из 2,2′-диацетилбифенила (**I**) (**II** — незамещ. бифенил) при восстановлении по Клемменсену образуется 9,10-диметилфенантрен (**III**), при нагревании с $NH_2NH_2$ и NaOH — 2-метил-3,4,5,6-дибензциклогептатриен-1,3,5 (**IV**, углеводород без $CH_3$-группы **V**) наряду с **III**, при действии $LiAlH_4$ — 2,2′-ди-(1-оксиэтил)-**II** (**VI**). Из **IV** получены 1,2-дигидро-2-метил-**V** (**VII**) и 2-метил-7-оксо-

V (VIII), а из VI, через 2,2′-ди-(1-бромэтил)-II (IX) и 2,2′-дивинил-II (X) — 2,2′-диэтил-II (XI). Дегидратацией VI превращен в 2,7-диметил-2,7-дигидро-3,4-5,6-дибензоксепин (XII, углеводород без $CH_3$-групп XIII), а полученный из I 2,2′-ди-(1-окси-1-метилэтил)-II (XIV) в 2,2,7,7-тетраметил-XIII (XV). Из XIV образовался 2,2′-диизопропенил-II (XVI), который превращен в 2,2′-диизопропил-II (XVII) и в 2,7,7-триметил-V (XVIII). Последний также получен непосредственно из XIV и из XV. При гидрировании XVIII образуется 1,2-дигидро-2,7,7-триметил-V (XIX). Из I также получен 1,2-диаза-3,8-диметил-4,5-6,7-дибензциклооктатетраен (XX) (производное 1,2-диазоцина) наряду с III. Строение IV доказано окислением в фенантренхинон (XXI), 2-ацетил-2′-формил-II (XXII) и 2′-ацетилбифенилкарбоновую-2 к-ту (XXIII). При окислении XVIII также образуются XXI и XXII, а из X — XXI. Приведены кривые УФ-спектров VII и XVIII. К р-ру $CH_3MgJ$ (из 39 *г* Mg) в 500 *мл* эфира прибавлено 84 *г* XXI и затем 500 *мл* $C_6H_6$; после кипячения (2 часа) и обычной обработки выделен 9,10-дигидро-9,10-диокси-9,10-диметилфенантрен (XXIV), выход 88%, т. пл. 163—164° (из бзл.). К р-ру 38 *г* XXIV в 380 *мл* лед. $CH_3COOH$ при 70° прибавлен за 10 мин. р-р 16 *г* $CrO_3$ в 160 *мл* воды; через 10 мин. смесь разбавлена водой, получен I, выход 89%, т. пл. 93—94° (из $C_6H_{12}$). Восстановлением по Клемменсену I превращен в III, т. пл. 144°; пикрат, т. пл. 192—193°. Смесь 20 *г* I, 34 *г* NaOH, 34 *мл* 85%-ного $NH_2$-$NH_2 \cdot H_2O$ и 500 *мл* триэтиленгликоля кипятили 2 часа, отогнали воду и избыток $NH_2NH_2$ до 195° и снова кипятили 4 часа; выделено 40% IV, т. пл. 49,5—50,5° (из $CH_3OH$), 0,2 *г* III и 0,5 *г* пикрата III. Гидрированием в лед. $CH_3COOH$ с Pd IV превращен в VII, т. кип. 120°/1 *мм*, $n^{25}D$ 1,6102. При нагревании 5,5 часа смеси 0,513 *г* IV, 2,5 *мл* ксилола и 0,304 *г* $SeO_2$ образуется VIII, выделенный в виде 2,4-динитрофенилгидразона, т. пл. 252° (разл.; из бзл.-петр. эф.). При нагревании 1 час смеси 11,9 *г* I, 2,9 *г* $LiAlH_4$ и 400 *мл* эфира образуются два диастереоизомерных VI: т. пл. 147,5—149° (из сп.) и 153—155°. Кипячением 15 мин. с HBr (*d* 1,49) оба изомера превращены в IX, т. пл. 88—92° (из петр. эф.), а кипячением IX с хинолином получен X, т. пл. 80—81° (из $CH_3OH$). Гидрирование X в спирте с Pt (из $PtO_2$) привело к XI, т. кип. 139—140°/13,5 *мм*, $n^{25}D$ 1,5626. IX также получен из X и HBr (*d* 1,49) или при кипячении XI с 2 молями N-бромсукцинимида в $CCl_4$ в присутствии $(C_6H_5COO)_2$. При нагревании (100°) с 20%-ной $H_2SO_4$ оба изомера VI превращаются в XII, т. пл. 77—80° (из $CH_3OH$). Из I и 4 молей $CH_3MgJ$ в эфире получен XIV, выход 80%, т. кип. 320°, т. пл. 139—140° (из сп.). XIV аналогично VI превращен в XV, т. пл. 92—93° (из $CH_3OH$). 5 *г* XIV в присутствии Cu-бронзы и $Al_2O_3$ нагревали 10 мин., причем т-ра кипения понизилась с 320° до 295°; получено 3 *г* XVI, т. кип. 136°/5 *мм*, $n^{21}D$ 1,5890. При гидрировании в лед. $CH_3COOH$ с Pt (из $PtO_2$) XVI дал XVII, т. пл. 67—68° (из сп.). Кипячение XVI с HBr (*d* 1,49) (1,5 часа) или с 50%-ной $H_2SO_4$ (5 час.) привело к XVIII, т. пл. 100—101° (из сп.). XVIII также получен нагреванием XIV с нафталин-2-сульфокислотой (15 мин., 140°) или же кипячением XIV или XV с HBr (*d* 1,49). Аналогично IV, XVIII прогидрирован в XIX, т. пл. 69—71° (из сп.). Из р-ра 5 *г* I и 2,5 *мл* 85%-ного $NH_2NH_2 \cdot H_2O$ в 20 *мл* спирта через 15 час. (40—60°) выделено 0,2 *г* III и 53% азина XX, т. пл. 167—168° (из водн. сп.). При гидролизе XX разб. $H_2SO_4$ образуется I, а при нагревании с NaOH в триэтиленгликоле (3,5 часа, 195°) III. Нагреванием с $Na_2Cr_2O_7$ в $CH_3COOH$ IV превращен в XXI, XXII, т. пл. 84°, и XXIII, т. пл. 120—121° (из $C_6H_{12}$). При действии 2,4-динитрофенилгидразина на XXII образовался 2,4-динитрофенилгидразон 2-оксо-V, т. пл. ~208° (разл.).

А. Берлин

**34364. Конденсация фталиденуксусной кислоты с нафталинами с образованием бензпиренхинонов.** **Шрёдер, Стилмар, Палмер** (Condensation of phthalideneacetic acid with naphthalenes to from benzopyrenequinones. Schroeder H. E., Stilmar F. B., Palmer F. S.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 2, 446—450 (англ.)

Найден простой одностадийный синтез бензпиренхинонов. При конденсации фталиденуксусной к-ты (I) с нафталином (II) образуется 3,4-бензпиренхинон-1,5 (III) с примесью 3-фенил-4,5-бензинденон-1-карбоновой-2′ к-ты (IV). Строение IV доказано превращением ее через 4,5-бенз-3,3′-спиробифталид (V) и 1-(4-оксифталазинил-)-нафтойную-2 к-ту (V) в 1-окси-4-(нафтил-1)-фталазин (VII), который, в свою очередь, синтезирован из 2-(1-нафтоил)-бензойной к-ты. Рассмотрен механизм конденсации. Смесь 1,3 моля I (т. пл. 330°) и 1,32 моля II обработана 2100 *г* безводн. HF (2 часа, 8° и 16 час. 30—34°); после выливания в ледяную воду осадок обработан водн. р-ром $NaHCO_3$, причем осталось 72,5% III, т. пл. 327° (из $o$-$Cl_2C_6H_4$). Из р-ра $NaHCO_3$ выделено 25,7% IV, т. пл. 242,5° (из $CH_3COOH$). При перегонке с Zn-пылью III превращается в 3,4-бензпирен, т. пл. 177—178°; комплекс с $C_6H_3(NO_2)_3$, т. пл. 223—224°. При действии 15 *г* $CrO_3$ в 100 *мл* лед. $CH_3COOH$ на 5 *г* IV при 25—100° образовалось 1,2 *г* V, т. пл. 175—176° (из сп.). Из 1 *г* V в 10 *мл* диэтиленгликоля с 0,6 *г* едкого натра и 0,6 *г* $NH_2NH_2 \cdot H_2O$ (1 час до 195° и 3 часа, кипячение) получено 0,52 *г* VI, т. пл. 322° (из ацетона). Смесь 1 *г* VI, 5 *г* CuO и 10 *мл* хинолина нагревали при 200—230°; выделено 0,5 *г* VII, т. пл. 260° (из бзл.). При конденсации I в тех же условиях с 1-$CH_3C_{10}H_7$ образовалось 5—10% к-ты типа IV, с 2-$CH_3C_{10}H_7$ 3—5% хинона $C_{21}H_{12}O_2$ (т. пл. 285°) и 5—10% к-ты, с антраценом (VIII) при 40° 95% к-ты $C_{24}H_{14}O_4$ (т. пл. 317°), с VIII при 90° 95% смеси хинонов, с флуорантеном при 50° 5% хинона, т. пл. 400°.

А. Берлин

**34365. Новая, специфичная реакция ароматизации. Часть I. Прямое превращение *цис-син*-1,2,3,4,5,6,12,13,14,15-декагидро-8-метокси-1,4-диоксохризена в 1-алкокси-5,6,11,12-тетрагидро-8-метоксихризены.** **Робинс, Уокер** (A new and specific aromatisation reaction. Part I. Direct conversion of *cis-syn*-1 : 2 : 3 : 4 : 5 : 6 : 12 : 13 : 14 : 15-decahydro-8-methoxy-1 : 4-dioxochrysene into 1-alkoxy-5 : 6 : 11 : 12-tetrahydro-8-methoxychrysenes. Robins P. A., Walker James), J. Chem. Soc., 1956, Sept. 3260—3268 (англ.)

При действии HCl в $CH_3OH$ на *цис-син*-1,2,3,4,5,6,12,13,14,15-декагидро-8-метокси-1,4-диоксохризен (I) образуется помимо *цис*-дикетона (II), менее гидрированное производное хризена (III) — 5,6,11,12-тетрагидро-1,8-диметокси-III (IV).

I $R = R' = O$, $\Delta^{11-16}$

II $R = R' = O$, $\Delta^{15-16}$

XIV $R = (CH_2O)_2$, $R' = O$, $\Delta^{15-16}$

XV $R = O$, $R' = H$ и OH, $\Delta^{15-16}$

XVI $R = R' = H$ и OH, $\Delta^{15-16}$

Аналогично, в присутствии $C_2H_5OH$ или $C_6H_5CH_2OH$ получены соответственно 5,6,11,12-тетрагидро-1-этокси-8-метокси-III (V) и -1-бензокси-8-метокси-III (VI). Строение IV и VI доказано дегидрированием в 1,8-диметокси-III (VII) и 1-бензокси-8-метокси-III (VIII), которые в свою очередь синтезированы

из 1,2,3,4-тетрагидро-1-оксо-7-метоксифенантрена (IX) через γ-(1,2,3,4-тетрагидро-7-метокси-1-фенантрилиден)-кротоновую к-ту (X), γ-(7-метокси-1-фенантрил)-масляную к-ту (XI), 1,2,3,4-тетрагидро-1-оксо-8-метокси-III (XII) и 1-окси-8-метокси-III (XIII). Из II получен *цис*-диметилкеталь (XIV), который превращен в *цис*-оксикетон (XV), а последний — в *цис*-диоксипроизводное (XVI) и в *транс*-изомер XV (XVII). Из IV и V получены 5,6,11,12,15,16-гексагидро-1,8-диметокси-III (XVIII) и -1-этокси-8-метокси-III (XIX), а из XII — 1-метил-8-метокси-III (XX). К р-ру 0,5 *г* I в 20 *мл* $CHCl_3$, насыщ. при 0° сухим HCl (газом), прибавлен при 20° 1 *мл* $CH_3OH$; после разложения водой выделено 0,39 *г* IV, т. пл. 124—127° (из бзл.-$CH_3OH$). Аналогично при действии $C_2H_5OH$ получено 0,37 *г* V, т. пл. 119—120°, а при действии $C_6H_5CH_2OH$ — 0,45 *г* VI, т. пл. 123—126° (из бзл.-$CH_3OH$). При замене спирта на лед. $CH_3COOH$ или в отсутствие р-рителя образуется II. Из II и $CH_3OH$ с HCl также получен IV. Кипячением (6 час.) в анизоле с 3 *экв* хлоранила IV дегидрирован в VII, т. пл. 203—205° (из бзл.-$CH_3OH$), а VI в VIII, т. пл. 159—161° (из бзл.-$CH_3OH$). К 4,5 *г* амальгамированного Zn в 20 *мл* $C_6H_6$ прибавлено 5 *г* IX и 6,5 *г* $BrCH_2CH = CHCOOCH_3$ (XXI), после нагревания 30 мин. добавлено еще 2 *г* Zn, 3 *г* XXI и 10 *мл* $C_6H_6$ и операция повторена еще 2 раза, получено 10,4 *г* эфира X, который после гидролиза дал X, т. пл. 235—239° (разл.; из $CH_3COOH$); метиловый эфир (XXII), т. пл. 131—133° (из лигр.). Нагреванием с Pd-чернью в $CO_2$ (3 часа, 250—270°) XXII перегруппирован в метиловый эфир XI, т. пл. 119° (из лигр.); XI, т. пл. 176—177° (из лед. $CH_3COOH$). Из 2,38 *г* XI и 20 *мл* безводн. HF (2 часа, 0°) получено 1,95 *г* XII, т. пл. 225—229° (из бзл.-петр. эф.). При нагревании 0,5 *г* XII, 90 *мг* Pd-черни и 20 *мл* α-$C_{10}H_7CH_3$ (24 часа, кипячение) образовалось 0,33 *г* XIII, т. пл. 244—246° (из $C_4H_9OH$). Из XIII получены VII и VIII. К кипящему р-ру 200 *мг* II в $CH_3OH$ с несколькими каплями $C_6H_6$ прибавлено 2 капли $CH_3OH$, насыщ. HCl (газом); после кипячения (5 мин.) и охлаждения выделено 180 *мг* XIV, т. пл. 134—138° (из $CH_3OH$). В тех же условиях из I также получен XIV. Действием 200 *мг* $LiAlH_4$ на 300 *мг* XIV в 25 *мл* тетрагидрофурана (30 мин., кипячение) получен XV, т. пл. 192—193° (из этилацетата-петр. эф.). При дальнейшем восстановлении XV нагреванием с $LiAlH_4$ образуется XVI, т. пл. 152—156°, который кипячением с 5%-ным р-ром KOH в спирте (30 мин.) превращен в XVII, т. пл. 174—175° (из этилацетата-петр. эф.). Гидрированием в лед. $CH_3COOH$ при 20° с Pt (из $PtO_2$) IV превращен в XVIII, т. пл. 127—128° (из бзл.-$CH_3OH$), а V — в XIX, т. пл. 96—98° (из сп.). Из 0,5 *г* XII в $C_6H_6$ и $CH_3MgJ$ (из 1 *г* Mg) образовалось в-во, которое нагрето с Pd-чернью в α-$C_{10}H_7CH_3$ (20 час., кипячение); выделено 150 *мг* XX, т. пл. 262—263° (из бзл.). Приведены данные УФ-спектров полученных в-в и соображения о механизме р-ции. Ср. след. реф. А. Берлин

**34366. Исследование реакции Дильса — Альдера. Часть IV. Продукты восстановления *цис-син*-1,4,5,6,12,13,14,15-октагидро-8-метокси-1,4-диоксохризена и их взаимоотношения. Робинс, Уокер** (Studies on the Diels — Alder reaction. Part IV. Reduction products of *cis-syn*-1 : 4 : 5 : 6 : 12 : 13 : 14 : 15-octahydro-8-methoxy-1 : 4-dioxochrysenen and their interrelation. Robins P. A., Walker James), J. Chem. Soc., 1956, Sept., 3249—3260 (англ.)

При конденсации 1-винил-3,4-дигидро-6-метоксинафталина (I) с *n*-бензохиноном (II) образуется *цис-син*-1,4,5,6,12,13,14,15- октагидро-8-метокси -1,4-диоксохризен (III), превращенный в *цис-син-цис*-1,4-диокси-1,2,3,4,5,6,11,12,13,14,15,16-додекагидро-8-метоксихризен (IV) (R = R′ = $H_2$, см. ф-лу в пред. реф.) [в-во с H в положениях 1,4 (V) и в *цис-син*-1,4,диоксо-$\Delta^{11-16}$-V (VI)]. При действии щелочей и к-т из III получены производные 8-метоксихризена (VII) : 5,6,12,15-тетрагидро-1,4-диокси-VII (VIII) и (с перемещением двойной связи) 5,6,11,12-тетрагидро-1,4-диокси-VII (IX). В результате изомеризации, восстановления и окисления в различных условиях из VI через *цис*-1,4-диоксо-$\Delta^{15-16}$-V (X) и *цис*-1,4-диокси-$\Delta^{15-16}$-V (XI) получен *транс*-1-оксо-4-окси-$\Delta^{15-16}$-V (XII), превращенный далее в *транс*-изомер XI (XIII) и в 1-метил-VII (XIV); из VI через *цис-син-цис*-1,4-диоксо-V (XV) получен *цис-син-цис*-1-оксо-4-окси-V (XVI) и его *транс*-изомер (XVII); из VI через *цис-син*-1,4-окси-$\Delta^{11-16}$-V (XVII) получен *цис-син*-1-оксо-4-окси-$\Delta^{11-16}$-IV (XIX), из которого при восстановлении образуется XVI и *цис*-изомер XII (XX); из X получен *цис*-1-окси-4-оксо-$\Delta^{15-16}$-IV (XXI). Кроме того, VIII превращен в IX; XIX в XII и в XVIII; XVIII в XI; XI в IV; VI в XI; XXI в XI; XV в IV; IV в XV. Приведены кривые УФ-спектров VI, VIII, IX, X и XV. К р-ру CH ≡ CLi (из 3,82 *г* Li) в ~800 *мл* жидкого $NH_3$, насыщ. $C_2H_2$ при 0°, прибавлено 0,25 моля 6-метокситетралона-1; через 20 час. после испарения $NH_3$ (~20°) остаток обработан 30 *г* $NH_4Cl$, эфиром и водой; выделено 28,1 *г* 1-этинил-6-метокситетралола-1 (XXII), т. пл. 88—89°. Последний гидрирован в эфире с $Pd/CaCO_3$, содержащим следы Pb, в 1-винил-6-метокситетралол (XXIII), т. кип. 106—110°/0,01 *мм*, $n^{23}D$ 1,5648. XXIII (из 25,9 *г* XXII) кипячением в $C_6H_6$ с кристаллом $J_2$ превращен в I, к р-ру которого в $C_6H_6$ прибавлено 13,8 *г* II; получено 27,2 *г* III, т. пл. 161° (разл.; из бзл.-петр. эф.). К р-ру 0,5 *г* III и 0,5 *г* $CH_3COONa$ в 100 *мл* теплого спирта прибавлено в $N_2$ 5 *мл* 1 н. NaOH и тотчас же 5,5 *мл* 1 н. HCl; выделен VIII, т. пл. 110—115°, затем затвердевает и снова плавится при 175—182° (разл.; из бзл.). Взвесь 2 *г* III в 50 *мл* $CH_3COOH$ обработана 5 *мл* 50%-ного р-ра HBr-газа в $CH_3COOH$ и через 2 часа р-р вылит в воду; получено 1,41 *г* IX, т. пл. 201—204° (из толуола). При действии HBr в $CH_3COOH$ на р-р VIII в $C_6H_6$ образуется IX. Из 9 *г* III в 450 *мл* $CH_3COOH$ и 18 *г* Zn-пыли (2 × 9) при 25° получено 8,47 *г* VI, т. пл. 194—196° (разл.; из хлф.-$CH_3OH$). Р-р 1 *г* VI в 50 *мл* спирта и 30 *мл* $CHCl_3$ кипятили 30 мин. с 4 *мл* конц. HCl; после отгонки $CHCl_3$ и разбавления водой до помутнения выделено 180 *мг* в-ва $C_{21}H_{22}O_2$, лишенного свойств кетонов, т. пл. 119—120,5° (из сп.); маточный р-р вылит в воду, извлечено $CHCl_3$ 0,3 *г* X, т. пл. 154—157° (разл.; из сп.). В тех же условиях, но с $CH_3OH$ вместо $C_2H_5OH$ из VI получены X и в-во $C_{20}H_{20}O_2$, т. пл. 125—127°, по УФ-спектру близко в-ву $C_{21}H_{22}O_2$. Из X и $LiAlH_4$ (XXIV) в тетрагидрофуране (XXV) образуется XI, т. пл. 152—156°. XI также получен непосредственно из VI и XXIV в XXV с применением при выделении разб. $H_2SO_4$. Р-р 1 *г* XI в 50 *мл* $C_6H_6$ и 10 *мл* циклогексанона кипятили с 1 *г* (*изо*-$C_3H_7O)_3Al$ 48 час.; выделено 0,4 *г* XII, т. пл. 177—179° (из этилацетата-бзл.). Восстановлением XII при помощи XXIV в XXV получен XIII, т. пл. 220—224° (из этилацетата). Смесь р-ров 0,5 *г* XII в 50 *мл* $C_6H_6$ и $CH_3MgJ$ (из 2 *г* Mg) в 100 *мл* $C_6H_6$ кипятили 29 час.; после обычной обработки продукт р-ции нагревали в $N_2$ с 3 *г* безводн. $KHSO_4$ (30 мин., 180—200°) и затем дегидратировали кипячением (5 час.) с 10 *г* $(C_6H_5)_2NH$ и 1 *г* 10%-ного Pd/C; выделено 70 *мг* XIV, т. пл. 263—265° (из бзл.). Гидрирование 1 *г* VI в 100 *мл* спирта (1 *г* 2%-ного $Pd/SrSO_4$, 4 часа) привело к 0,73 *г* XV, т. пл. 160—165° (разл.; из сп.-хлф.). При дальнейшем гидрировании в этилацетате с Pt (из $PtO_2$) (28 час.) XV дал XVI, т. пл. 205—208° (из хлф.-сп.), из которого кипячением 1 час. с 1%-ным спирт. р-ром KOH образовался XVII, т. пл. 221—224° (из *изо*-$C_4H_9OH$). Из 2 *г* VI при восстановлении XXIV в XXV, но без применения к-ты, получено 1,66 *г* XVIII, т. пл. 183—185° (из сп.-этилацетата). Кипячением в спирте

с конц. HCl **XVIII** превращен в **XI**. Аналогично **XI**, при окислении по Оппенауэру из **XVIII** получен **XIX**, т. пл. 191—194° (из этилацетата-петр. эф.). **XIX** при действии **XXIV** обратно превращен в **XVIII**, а кипячением 10 мин. в спирте с каплей конц. HCl в **XII**. При гидрировании в спирте с 2%-ным $Pd/SrCO_3$ из **XIX** образуется смесь **XVI** и **XX**, т. пл. 175—191° (из этилацетата). Из 100 *мг* **XV** в 20 *мл* **XXV** и 400 *мг* **XXIV** (1 час, кипячение) получено 60 *мг* **IV**, т. пл. 173—176° (из этилацетата). **IV** также образовался при гидрировании с Pt (из $PtO_2$) из **III** и из **XI**. При действии 2,5 *экв* $CrO_3$ в $CH_3COOH$ **V** обратно превращен в **XV** с выходом ~10%. Из **X** при гидрировании с Pt (из $PtO_2$) образуется **XXI**, т. пл. 167—168° (из этилацетата); ацетат, т. пл. 164—168° (из $CH_3OH$). При действии **XXIV** на **XXI** образуется **XI**. Часть III см. РЖХим, 1956, 61370. А. Берлин

**34367. К вопросу о синтезе многоядерных карбоциклических соединений. Татевосян Г. Т.,** Тр. Ин-та химии АН ГрузССР, 1956, **12**, 169—180

γ,δ-Ненасыщ. δ-хлоркетоны $CH_3CCl{=}CHCH_2CH(R)\cdot COCH_3$, где R = H, $CH_3$, *изо*-$C_3H_7$, *н*-$C_4H_9$, *изо*-$C_5H_{11}$ или $C_6H_5CH_2$, при действии $H_2SO_4$ превращаются в 3-метил-6-алкилциклогексен-2-оны. α-3-хлоркротил-γ-арилмасляные к-ты (**I**) в аналогичных условиях дают соответствующие замещ. 3-кето-1,2,3,10,10а-гексагидрофенантрены (**II**), причем выход **II** не зависит от наличия и положения $CH_3$-группы в исходных **I**; *м*-$CH_3O$-группа несколько снижает выход 7-$CH_3O$-производного **II**, а *о*- или *п*-$CH_3O$-группы в **I** делают невозможным получение этим путем 6- и 8-$CH_3O$-производных **II**, которые синтезированы циклизацией хлорангидридов соответствующих **I** при 180—190° в 6- или 8-метокси-2-(3-хлоркротил)-тетралоны, превращенные во **II** взаимодействием с $H_2SO_4$ (*d* 1,74) при 20°. **II** дегидрированы нагреванием с S при 180—215° в соответствующие 3-оксифенантрены. Аналогичным путем из **I** (арил = α-нафтил) получен с 78%-ным выходом 3-кето-1,2,3,11,12,12а-гексагидрохризен, дегидрированный в хризен; показано, что в этом случае 5-$CH_3O$-группа не влияет на направление циклизации. Так же из **I** (арилаценафтенил-**I**) получен кетон, восстановленный и дегидрированный в 6,7-ацехризен; из **I** (арил = β-нафтил) — кетон (**III**), дегидрированный над Pd/C в 6-окси-3,4-бензфенантрен, восстановленный в 3,4-бензфенантрен, а из **I** (арил-5,6,7,8-тетрагидро-β-нафтил) — кетон (**IV**), дегидрированный в 1,2-бензантрацен, наряду с незначительным кол-вом 2-окси-1,2-бензантрена. **III** и **IV** взаимодействием с соответствующими гриньяровскими соединениями и последующим дегидрированием продуктов р-ции превращены в 6-этил- и 6-фенил-3,4-бензфенантрены и 2′-метил и 2′-фенилбензантрацены. Д. В.

**34368. Полициклические ароматические углеводороды. I. Производные 3,4-9,10-дибензпирена. Бy Хой, Лави** (Hydrocarbures polycycliques aromatiques. I. Derivés de substitution du 3,4—9,10-dibenzopyrène. **Buu-Hoi N. P., Lavit Denise**), Recueil trav. chim., 1956, **75**, № 9—10, 1194—1198 (франц.)

В поисках новых канцерогенных в-в получены 3,4,9,10-дибензпирен (**I**) и некоторые его производные. Формилированием и дальнейшим восстановлением **I** превращен в 5-формил-**I** (**II**) и 5-метил-**I** (**III**) и далее в 5-метил-8-формил-**I** (**IV**) и 5,8-диметил-**I** (**V**). Кроме того, из **I** получен 5,8-динитро-**I** (**VI**), восстановленный в 5,8-диамино-**I** (**VII**), а также 5,8-дихлор-**I** (**VIII**). Смесь 27 *г* 5,8-хинона **I** (т. пл. 365°), 27 *г* Zn-пыли, 27 *г* NaCl, 135 *г* $ZnCl_2$ и 2—3 *мл* воды нагревали постепенно до 210°, затем 5 мин. при 290—300°; получено 13 *г* **I**, т. пл. 281—282° (из толуола). После нагревания 8—10 час. при 100° смеси 6 *г* 1,4 *г* N-метилформанилида, 4,6 *г* $POCl_3$ и 90 *мл* *о*-$Cl_2C_6H_4$ и последующей обработки р-ром $CH_3COONa$ и отгонки р-рителя с паром выделено 3,9 *г* **II**, т. пл. 262° (из толуола). К горячему р-ру 4,9 *г* **II** и 7 *г* 95%-ного $NH_2NH_2\cdot H_2O$ в 1200 *мл* диэтиленгликоля прибавлено 5 *г* KOH и смесь кипятили 1 час; получено 3,2 *г* **III**, т. пл. 293° (из толуола). Формилированием 3 *г* **III**, аналогично **I**, получено 1,5 *г* **IV**, т. пл. 329° (из толуола). Аналогично описанному выше **IV** восстановлен в **V**, т. пл. 356° (из толуола). К р-ру 2 *г* **I** в 600 *мл* $C_6H_5NO_2$ медленно прибавлена при 25° смесь 1,4 *г* $HNO_3$ (*d* 1,52) и 25 *мл* $C_6H_5NO_2$; через 3 часа выделено 2,3 *г* **VI**, т. пл. > 375° (из $C_6H_5NO_2$). Нагреванием смеси 2,2 *г* **VI**, 90 *г* фенилгидразина и 50 *мл* хинолина (20 час., кипячение) получен **VII**, т. разл. > 300° (из толуола). Из 0,2 *г* **I** и 0,2 *г* $SO_2Cl_2$ в *о*-$Cl_2C_6H_4$ получено 0,15 *г* **VIII**, т. пл. 375° (из толуола). При кипячении с избытком $CrO_3$ в $CH_3COOH$ **I**, **V**, **VII** и **VIII** превращаются в 1,2-фталилантрахинон, т. пл. 325°. А. Б.

**34369. Полициклические ароматические углеводороды. II. Формилирование перилена и 3-метилперилена. Бy Хой, Лон** (Hydrocarbures polycycliques aromatiques. II La formylation du pérylène et du 3-méthylpérylène. **Buu-Hoi N. P., Long C. T.**), Recueil trav. chim., 1956, **75**, № 9—10, 1221—1226 (франц.)

При формилировании перилена (**I**) образуется 3-формил-**I** (**II**), из которого получены 3-циан-**I** (**III**), соответствующая к-та (**IV**), 3-метил-**I** (**V**), α-фенил-β-(3-периленил)-акрилонитрил (**VI**), *п*-хлор-**VI** (**VII**) и *п*-бром-**VI** (**VIII**). При взаимодействии **V** с малеиновым ангидридом (**IX**) образуется смесь ангидрида 3-метил-1,12-бензперилендикарбоновой к-ты (**X**) и его 4-метилизомера (**XI**), которая декарбоксилированием превращена в смесь 3-метил-1,12-бенз-**I** (**XII**) и 4-метил-1,12-бенз-**I** (**XIII**). Из **V** также получен 3-метил-10(?)-формил-**I** (**XIV**), который восстановлен в 3,10(?)-диметил-**I** (**XV**). Смесь 10 *г* **I** (т. пл. 272°), 11 *г* N-метилформанилида, 11 *г* $POCl_3$ и 20 *мл* *о*-$Cl_2C_6H_4$ нагревали 12 час. при 100°, после обработки р-ром $CH_3COONa$ и отгонки р-рителя с паром выделено 7 *г* **II**, т. пл. 236° (из бзл.); оксим (**XVI**), т. пл. > 260°. Из 1 *г* **XVI** и 20 *мл* $(CH_3CO)_2O$ (12 час., кипячение) получен **III**, т. пл. 228° (из бзл.). При нагревании 1 *г* **III**, 0,4 *г* NaOH, 10 *мл* спирта и 10 *мл* диоксана (60 час., кипячение) образуется **IV**, т. пл. 334° (из $C_6H_6NO_2$). Восстановлением 2 *г* **II** (см. пред. реф.) выделено 1,5 *г* **V**, т. пл. 217° (из бзл.); пикрат, т. пл. ~ 226°. К теплому р-ру 1 моля **II** и 1 моля $C_6H_5CH_2CN$ в диоксане прибавлено немного спирт. р-ра NaOH; по охлаждении выделен **VI**, т. пл. 265° (из диоксана). Аналогично, из **II** и *п*-$ClC_6H_4CH_2CN$ получен **VII**, т. пл. 279° (из диоксана), а из **II** и *п*-$BrC_6H_4CH_2\cdot CN$ — **VIII**, т. пл. 269—270° (из диоксана), выходы **V**—**VIII** 70—80%. Р-р 0,5 *г* **V** и 1,5 *г* **IX** в 10 *мл* $C_6H_5NO_2$ кипятили 2 часа; получено 0,4 *г* смеси **X** и **XI**, т. пл. > 365° (из $C_6H_5NO_2$). Из этой смеси при перегонке (15 *мм*) с натронной известью получен дистиллат, из которого выделен **XII** или **XIII**, т. пл. 192—193° (из бзл.). Формилированием **V**, аналогично **I**, получен **XIV**, т. пл. 243° (из бзл.), который подобно **II** восстановлен в **XV**, т. пл. 202° (из сп.). А. Берлин

**34370. Циркумантрацен и динафто-(7,1-1,13) (1″,7″-6,8)-перопирен. Клар, Келли, Робертсон, Росман** (Circumanthracene and dinaphtho (7:1-1:13) (1″:7″-6:8)-peropyrene. **Clar E., Kelly W., Robertson J. Monteath, Rossmann M. G.**), J. Chem. Soc., 1956, Oct., 3878—3881 (англ.)

1,9-5,10-диперинафтиленантрацен (**I**) реагирует с 2 молями малеинового ангидрида (**II**) в присутствии хлоранила (**III**) с образованием ангидрида динафто-(7,1-1,13) (1″,7″-6,8)-перопирентетракарбоновой-2,3,9,10 к-ты (**IV**, к-та **V**). Декарбоксилирование **IV** приводит к динафто-(7′,1-1,13) (1″,7″-6,8)-перопирену (**VI**); при обработке **IV** натронной известью при 400° образуется **VI** с примесью углеводорода (**VII**). Приведены кривые

спектров поглощения **I** и **VI**, а также данные рентгенографич. исследования **VII** по сравнению с короненом и овaленом. **VII** представляет собой антрацен, окруженный со всех сторон бензольными ядрами, и по-видимому, образуется в результате процесса «регулируемой графитизации». 2 *г* **I** и 25 *г* **II** нагревают 15 мин., добавляют 7 *г* **III** и нагревают еще 2,25 часа, затем добавляют кипящий ксилол и отделяют осадок **IV**, который растворяют в спирт. р-ре KOH, разбавляют водой, подкисляют и отделяют **V**. 2,4 *г* **IV** и 20 *г* натронной извести растирают с небольшим кол-вом спирта, смесь нагревают для удаления влаги, а затем 12 час. при 400°/1 *мм* до конца возгонки. Сублимат экстрагируют горячим ксилолом, охлаждают, фильтрат упаривают и хроматографируют на $Al_2O_3$, из которого вымывают бензолом 0,1 *г* **VI**, т. пл. 338—339°. Остаток, не растворимый в ксилоле, перекристаллизовывают из 1,2,4-$C_6H_3Cl_3$, соединяют с выпавшим из ксилола и хроматографируют на $Al_2O_3$. Из 1-й зоны 1,2,4-$C_6H_3Cl_3$ вымывает **VI**, из 2-й — **VII**, т. пл. > 480°. **IV** декарбоксилирован также Cu в хинолине (2 часа), из фильтрата после обработки разб. HCl и возгонки в вакууме выделен **VI**. Ср. РЖХим, 1956, 39570. И. Леви

**34371. Ацетилирование фурана в присутствии безводного хлористого цинка. Гиллер С. А., Беркла̄ва М. Я.,** Latv. PSP Zinàtnu akad. vêstis, Изв. АН ЛатвССР, 1956, № 4, 53—59

Исследована р-ция ацетилирования фурана (**I**) уксусным ангидридом (**II**) в присутствии различных кол-в безводн. $ZnCl_2$ в качестве катализатора. Показано, что оптимальное кол-во катализатора находится в пределах 0,5—0,7 моля на 1 моль **I**. Предложена схема р-ции, основанная на представлении о промежуточном образовании комплекса $(CH_3CO)_2O \cdot ZnCl_2$. К охлажд. до 0° смеси 2 молей **II** и 1 моля чистого **I** в 2—3 приема (с интервалами 5—10 мин.) вносят при перемешивании (< 5°) 81 *г* свежеобезвоженного $ZnCl_2$, размешивают 1 час при 5° и 3 часа при ~20°, нейтрализуют конц. р-ром $Na_2CO_3$ и извлекают эфиром; при разгонке получают 2-ацетилфуран (**III**), выход 80,5%, т. кип. 45—48°/5 *мм*, т. пл. 30—32° $n^{20}D$ 1,5016, $d_4^{20}$ 1,100. При применении неочищ. **I** выход **III** в тех же условиях р-ции понижается до 62—66%. А. Травин

**34372. Синтез некоторых азометинов α-нитрофурфурола и α-ацетаминофурановых соединений. Пономарев А. А., Цыпкина С. Г., Вундер Е. И.,** Уч. зап. Саратовск. ун-та, 1956, 43, 67—74

Конденсацией 5-нитрофурфурола (**I**) с *о*-(**II**), *м*-(**III**), *п*-аминобензойными кислотами (**IV**) и *п*-нитроанилином (**V**) получены соответствующие азометины $OC \cdot (NO_2) = CHCH = CCH = NR$ (**VI**, где **а** R = *о*-$COOHC_6H_4$, **б** R = *м*-$COOHC_6H_4$, **в** R = *п*-$COOHC_6H_4$, **г** R = *п*-$NO_2C_6 \cdot H_4$). **I** с **I**-фенил-3-метилпиразолоном-5 (**VII**) дает 1-фенил-3-метил- 4-(α-нитрофурфурилиден)- пиразолон-5 (**VIII**), а *м*-нитробензальдегид (**IX**) с ацетилфураном (**X**) и фурфурилиденацетоном (**XI**) дает 1-(α-фурил)-3-*м*-нитрофенилпропен-2-он-I (**XII**) и 1-(α-фурил)-5-*м*-нитрофенилпентадиен-I,4-он-3 (**XIII**) соответственно. Гидрированием этилового эфира α-нитропирослизевой к-ты и **VIв** в присутствии $(CH_3CO)_2O$ над Pt получены соответственно этиловый эфир α-ацетаминопирослизевой к-ты, выход 67,3%, т. пл. 173,5—174° (из $CH_3 \cdot COOC_2H_5$), и диацетат N-(α-аминофурфурил)-*п*-аминобензойной к-ты, выход 30,82%, т. пл. > 243° (из воды). Нагревают спирт. р-р 0,67 *г* **II** и 0,7 *г* **I** и получают **VIa**, выход 63,85%, т. пл. 155—155,5°. Аналогично из 0,7 *г* **III** получают **VIб**, выход 96,1%, т. пл. > 205°, а из 0,7 *г* **IV** в 8 *мл* абс. спирта — **VIв**, выход 83,7%, т. пл. > 180°. К р-ру 0,01 моля **I** и 0,01 моля **V** в 10 *мл* лед. $CH_3COOH$ прибавляют 3 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и получают **VIг**, выход 58,62%, т. пл. 209—210°. К р-ру 0,05 *г* **I** в 2 *мл* $CH_3COOH$ и 2 *мл* $(CH_3CO)_2O$ добавляют 0,05 моля **VII** в 4 *мл* $CH_3COOH$, кипятят 2 часа в атмосфере $CO_2$ и получают **VIII**, выход 58,3%, т. пл. 212° (разл.). К р-ру 0,51 *г* **IX** и 1,1 *г* **X** в 15 *мл* спирта прибавляют по каплям 0,3 *мл* 10%-ного р-ра NaOH и получают **XII**, выход 72,5%, т. пл. 181—183° (из сп.). Аналогично из 1,36 *г* **XI** получают **XIII**, выход 73%, т. пл. 122° (из сп.). Р. Журин

**34373. Полиеновые кетоны фуранового ряда. VI. Селективное гидрирование фурфурилиденацетофенона, фурфурилиденпропиофенона и фурфурилиденбензилиденацетона. Пономарев А. А., Тиль З. В.,** Уч. зап. Саратовск. ун-та, 1956, 43, 53—61

Гидрированием фурфурилиденацетофенона (**I**), фурфурилиденпропиофенона (**II**) и фурфурилиденбензилиденацетона (**III**) над медьхромитным катализатором (МХ) получены соответственно 1-(α-фурил)-(**IV**), 2-метил-1-(α-фурил)-3-фенилпропанол-3 (**V**) и 1-(α-фурил)-5-фенилпентанол-3 (**VI**). Последующим гидрированием **IV**, **V** и **VI** над Ni на кизельгуре (НК) получены соответствующие тетрагидрофурановые спирты (**VIIa — в**), а из **IV** и **V**, кроме того, 2-фенил-(**VIII**) и 3-метил-2-фенил-1,6-диоксаспиро-(4,4)-нонан (**IX**) соответственно. Гидрирование **I** и **II** над скелетным Ni приводит к 1-(α-тетрагидрофурил)-(**X**) и 2-метил-1-(α-тетрагидрофурил)-3-фенилпропану (**XI**) соответственно. Гидрируют 2 часа в автоклаве 90 *г* **I** в 150 *мл* диоксана (**XII**) над 10 *г* МХ при 125 *ат* и 120° и получают **IV**, выход 63,26%, т. кип. 154—156°/7 *мм*; ацетат, т. кип. 1645°/7 *мм*. Аналогично из **II** (95 *ат*) получают **V**, выход 78,78%, т. кип. 159—160°/6 *мм*; ацетат, т. кип. 147—149°/4 *мм*, а из 28 *г* **III** в 57 *мл* абс. спирта (114 *ат*) — **VI**, выход 49,6%, т. кип. 153—155°/2,5 *мм*. В автоклаве гидрируют 35 *г* **IV** в 40 *мл* **XII** над 2 *г* НК при 142 *ат* и 125° и получают **VIIa**, выход 67,23%, т. кип. 176—178°/8 *мм*, и **VIII**, выход 5,9%, т. кип. 143—144°/7,5 *мм*. Аналогично из 72,5 *г* **V** (110 *ат*, 140°) получают **VIIб**, выход 42,53%, т. кип. 158—160°/2 *мм*, и **IX**, выход 6,94%, т. кип. 128—130°/4 *мм*, а из 11,35 *г* **VI** в 25 *мл* абс. спирта (142 *ат*, 120°) — **VIIв**, выход 53,26%, т. кип. 165—170°/2,5 *мм*. Гидрируют 25 *г* **I** в 50 *мл* **XII** над 2,5 *г* скелетного Ni при 135 *ат* и 140° и получают **X**, выход 70%, т. кип. 124—126°/3 *мм*. Аналогично из 30 *г* **II** (125 *ат*, 135°) получают **XI**, выход 47,8%, т. кип. 131—132°/3 *мм*. Сообщение V см. РЖХим, 1955, 13985. Р. Журин

**34374. Исследования в области хинонов. XII. О взаимодействии *п*-бензохинона с ацетоуксусным эфиром. Гринев А. Н., Пан Бон Хвар, Терентьев А. П. XIII. Получение эндоэтиленнафтофуранов. Гринев А. Н., Терентьев А. Б., Терентьев А. П. XIV. Реакция *п*-бензохинона с -нитро- и *п*-бромбензоилуксусным эфирами. Гринев А. Н., Веневцева Н. К., Терентьев А. П.,** Ж. общ. химии, 1956, 26, № 10, 2928—2931, 2931—2932, 2933—2934

*XII.* Показано, что весовое соотношение 2,6-диметилбензо-(1,2-в, 4,5-в′)-дифурандикарбоновой-3,7 к-ты (**I**) и 2-метил-3-карбэтокси-5-оксибензофурана (**II**), образующихся при р-ции *п*-бензохинона (**III**) с ацетоуксусным эфиром (**IV**), зависит только от конц-ии **III** в реакционной смеси и увеличивается с ее увеличением. **II** гидролизован спирт. р-ром NaOH в 2-метил-3-карбокси-5-оксибензофуран, т. пл. >360° (разл., из

50%-ной $CH_3COOH$), метилированный $(CH_3)_2SO_4$ в 5-метоксипроизводное, т. пл. 212° (из 50%-ной $CH_3COOH$), декарбоксилированное нагреванием с $Ca(OH)_2$ в 2-метил-5-метоксибензофуран (**V**), т. кип. 118—120°/10 *мм*, $n^{20}D$ 1,5669, синтезированный по Клайзену из 2-аллил-4-метоксифенола (**VI**). К р-ру 0,25 моля $ZnCl_2$ в 45 *мл* спирта приливают 0,5 моля **IV**, затем добавляют (1 час, 80—85°) порциями по 1 *г* 0,25 моля **III**, нагревают 30 мин., продукт смешивают с 250 *мл* эфира, отделяют **I**, выход 27,2%, т. пл. 184°, отгоняют эфир и получают **II**, выход 41,8% т. пл. 137° (из сп.); если **IV** прибавлять в течение 5 мин. 3,5 часа или 9 час., выход **I** составляет соответственно 61,8%, 25% и 10,2%, а выход **II** — 10%, 55,1% и 67,8%. 34 *г* **VI**, 43 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 2 капли конц. $H_2SO_4$ нагревают 1 час при 100° и получают 2-аллил-4-метоксиацетилфенол (**VII**), выход 32 *г*, т. кип. 140—142°/10 *мм*, $n^{20}D$ 1,5178. К 31 *г* **VII** в 45 *мл* $CHCl_3$ постепенно добавляют 24 *г* $Br_2$ в 60 *мл* $CHCl_3$, отгоняют р-ритель, продукт кипятят 30 час. с метанольным р-ром 43 *г* KOH и извлекают эфиром **V**, выход 11 *г*.

*XIII*. Конденсацией 5,8-эндоэтиленнафтохинона с бензоилуксусным эфиром или ацетилацетоном в спирт. р-ре в присутствии $ZnCl_2$ (40 мин., 80—90°) получены с выходами 63—58% этиловый эфир (**VIII**) 2-фенил-6,9-эндоэтилен-5-оксинафтофуранкарбоновой-3 к-ты (**IX**) и 2-метил-6,9-эндоэтилен-5-окси-3-ацетилнафтофуран, т. пл. 274—275° (из сп.). **VIII**, т. пл. 200—201° (из $CH_3$-COOH), гидролизован спирт. р-ром NaOH в **IX**, т. пл. 221—222° (из сп.), метилированную $(CH_3)_2SO_4$ в 5-метоксипроизводное, т. пл. 201—202° (из $CH_2COOH$).

*XIV*. При конденсации **III** с *п*-нитро- или *п*-бромбензоилуксусным эфирами в спирте в присутствии $ZnCl_2$ (40 мин., 80—85°) получены соответственно диэтиловые эфиры 2,6-ди-*п*-нитрофенил-[т. пл. 348—350° (из $C_6H_5NO_2$)], или 2,6-ди-*п*-бромфенил-[т. пл. 300—302° (из диоксана)]-бензо-(1,2-в, 4,5-в′)-дифурандикарбоновых к-т и этиловые эфиры 2-*п*-нитрофенил-[т. пл. 208—210° (из сп.)] или 2-*п*-бромфенил-[т. пл. 170—171° (из дихлорэтана)]-5-бензофуранкарбоновых-3 к-т. Сообщение XI см. РЖХим, 1957, 19175. Д. Витковский

34375. **Пироны-2. XI. Поведение пиронов-2 в 100%-ной серной кислоте. Уайли, Мойер** (2-pyrones. XI. Behavior of 2-pyrones in 100% sulfiric acid. Wiley Richard H., Moyer Arthur N.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 22, 5700—5707 (англ.)

Криоскопическим методом в 100%-ной $H_2SO_4$ определены *i*-факторы Вант-Гоффа (Ф) для 4,6-диметилпирона-2 (1,98 ± 0,01), изодегидрацетовой (1,965), кумалиновой к-ты (2,16), 6-карбоксипирона-2 (1,83) и ангидрида β-метилглутаконовой к-ты (3,3 ± 0,07). Значения Ф для первых четырех в-в указывают на образование к-т с простым сопряжением благодаря присоединению протона к карбоксильной группе ядра, что увеличивает кислотность; значение Ф для последнего в-ва соответствует образованию к-ты с сопряженными связями в сочетании с присоединением двух протонов или образованием кислого сульфата. Сообщение X см. РЖХим, 1955, 40136. Р. Журин

34376. **Пироны-2. XII. Арилгидразоны γ-кето-β-метилглутаконового ангидрида и их превращение в 1-арил-3-карбокси-4-метилпиридазоны-6. Уайли, Джарбо** (2-pyrones. XII. γ-keto-β-methylglutaconic anhydride arylhydrazones and their conversion to 1-aryl-3-carboxy-4-methyl-6-pyridazones. Wiley Richard H., Jarboe C. H., Jr), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 2, 403—405 (англ.)

Действием β-метилглутаконового ангидрида (**I**) на р-ры солей диазония, полученные из различных ароматич. аминов, в условиях, обычно применяемых при азосочетании, синтезированы арилгидразоны γ-кето-β-метилглутаконового ангидрида (**II**, кетоангидрид — **III**). Строение **II** установлено путем сравнения их УФ- и ИК-спектров со спектрами **I** и **III**. Хотя полученные **II** не содержат енольного гидроксила, они титруются как к-ты и при подкислении щел. р-ра выделяются неизмененными. **II** легко гидролизуются в щел. и менее легко в кислой среде; получаемые при этом бесцветные (не выделенные) к-ты вновь циклизуются с

O= =NNHAr
O —$CH_3$ II
O=

образованием 1-арил-3-карбокси-4-метилпиридазонов-6 (**IV**). Синтезированы следующие **II** (перечисляются арил, выход в %, т. пл. в °C): $C_6H_5$ (**V**), 70, 175 (из $CCl_4$); *м*-$(CF_3)C_6H_4$, 65, 182,3 (из $CCl_4$); *о*-$CH_3OC_6H_4$ (**VI**), 62, 222 (из $CCl_4$); *п*-$CH_3OC_6H_4$, 40, 205 (из $CCl_4$); *п*-Na-$OSO_2C_6H_4$, 85, >360 (выделена при —20°); 2-нафтил, 85, 264 (из этилацетата); 1-нафтил, 85, 218 (из этилацетата); *п*-$(CH_3)_2NC_6H_4$, 72, 211 (из этилацетата); *п*-$(C_2H_5)_2NC_6H_4$ (**VII**), 71, 171 (из этилацетата); *о*-$NO_2C_6H_4$ (**VIII**), 64, 247 (из этилацетата); 2,4-$(NO_2)_2C_6H_3$ (**IX**), 69, 230 (из этилацетата) Все **II** имеют окраску (от желтой до синей). 2,3 *г* **V** кипятят 2 часа с 100 *мл* 10%-ного р-ра KOH, извлекают эфиром и подкисляют, выход **IV** (арил-$C_6H_5$) (**X**) 49%, т. пл. 230° (испр., из воды). Для доказательства строения **X** декарбоксилирован (240°, 5 мин.) в 1-фенил-4-метилпиридазон-6. Аналогично **X** получен **IV** (арил-*о*-$CH_3OC_6H_4$), выход 53%, т. пл. 234°. **VIII** и **IX** превратить в соответствующие **IV** не удается. Приведены $\lambda_{макс}$ в *мμ* (в абс. $CH_3OH$, в скобках указан lg ε) следующих соединений: **I** 225 (2,0), 340 (0,6) (в спирте); **III** 232 (4,40), 240 (3,66); **VI** 287 (3,55), 370 (3,89); **VII** 262 (4,18), 325 (4,19), 400 (3,86); **IX** 365 (4,72); **X** 240 (3,96), 310 (3,71). В. Ершов

34377. **Пироны-2. XIII. Химия кумалиновой кислоты и ее производных. Уайли, Кнабешу** (2-pyrones. XIII. The chemistry of coumalic acid and its derivatives. Wiley Richard H., Knabeschun Louis H.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 6, 1615—1617 (англ.)

Описан синтез ряда производных кумалиновой к-ты (**I**) из ее хлорангидрида (**II**). При нагревании **II** (1 час, 60°) с избытком $CH_3OH$ с последующим выливанием смеси в воду, получен метиловый эфир **I**, выход 50%, т. кип. 123—150°/3 *мм*, т. пл. 67—71°; побочно образуется 0,6 *г* триметилового эфира тримезиновой к-ты, т. пл. 145—146°, омыление которого приводило к тримезиновой к-те, т. пл. 368—369°. Аналогично нагреванием эквимолекулярных кол-в получены эфиры **I** из *м*-метоксифенола, *о*-метоксифенола (140°, 1,5 часа) и диэфиры **I** из триэтиленгликоля и пентаметиленгликоля (90°, 2 часа); выходы и т. пл. соответственно: 25%, 71—72,5° (из бзл.-лигр.); 15,6%, 87—89,5°; 2,5%, 99—100,5°; 5,5%, 80—83,5°. При приливании р-ра 0,0032 моля **II** в 50 *мл* абс. эфира к 10 *мл* $NH_4OH$ при 0,4° получен кумалиламид, выход 67,4%, т. пл. 244—245° (разл.; из водн. сп.). Аналогично получены также и N-замещ. кумалиламиды. К р-ру 0,038 моля **II** в 150 *мл* $CS_2$ прибавляют 0,054 моля анизола и 0,132 моля $AlCl_3$, через 8 час. (40°) обычным методом выделяют 5-(*п*-метоксибензоил)-пирон-2 (**III**), выход 10,3%, т. пл. 153—154,5° (из сп.); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 259—260°. При окислении **III** щел. р-ром $KMnO_4$ выделена анисовая к-та (т. пл. 179—181°). Все т-ры плавления исправлены. В. Ершов

34378. **Пироны-2. XIV. Гидрирование пиронов-2. Уайли, Харт** (2-pyrones. XIV. The hydrogenation of 2-pyrones. Wiley Richard H., Hart Albert J.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 8, 2340—2341 (англ.)

Изучено каталитич. гидрирование ряда производных

пирона-2 в насыщ. δ-лактоны (тетрагидропироны-2) над 5%-ным Pd/C. При гидрировании кумалиновой к-ты (I) наряду с тетрагидропирон-2-карбоновой-5 к-той (II) получена α-метилглутаровая к-та (III), по-видимому, образующаяся при гидролизе II в процессе выделения. 0,05 моля 4,6-диметилпирона-2 в 100 *мл* эфира гидрируют над 1 *г* Pd/C при ~4—4,5 *ат* и получают β,δ-диметил-δ-валеролактон, выход 83%, т. кип. 69—70°/1 *мм*, $n^{30}D$ 1,4427. Аналогично из этилового эфира изодегидрацетовой к-ты получают этиловый эфир тетрагидроизодегидрацетовой к-ты, выход 85%, т. кип. 160—161°/5 *мм*, $n^{29,5}D$ 1,4564; из изодигидрацетовой к-ты — тетрагидродегидрацетовую к-ту, выход 37%, т. пл. 121—126° (из толуола); из I получают II, т. кип. 169—180°/2 *мм*, т. пл. 124—129° (из толуола), и III, т. пл. 74—75°; дианилид, т. пл. 174—176°; из метилового эфира пирон-2-карбоновой-6 к-ты — гидрат метилового эфира тетрагидропирон-2-карбоновой-6 к-ты, выход 82%, т. кип. 145—147°/3 *мм*, $n^{30}D$ 1,4615. Н. Гринева

**34379. О редуктонах. Сообщение 6. О 5,6-диарил-3,4,5-триокси-5,6-дигидро-2-пиронимидах. Дан, Фишер, Лёве** (Über 5,6-Diaryl-3,4,5-trihydroxy-5,6-dihydro-2-pyronimide. 6 Mitteilung über Reduktone. Dahn H., Fischer R., Loewe Lotte), Helv. chim. acta, 1956, 39, № 6, 1774—1784 (нем.)

Бензальдегид, *п*-хлорбензальдегид или α-тиофенальдегид в щел. р-рах при 20° образуют с глиоксалем и KCN в соотношении 2 : 1 : 1 устойчивые редуктоны: 5,6-дифенил-(I), 5,6-ди-*п*-хлорфенил-(II) и 5,6-ди-(α-тиенил)-(III)-3,4,5-триокси- 5,6-дигидро- 2-пиронимиды. Изменение соотношения компонентов приводит к снижению выходов I — III. I образует с $(CH_3CO)_2O$ при 22° моноацетат (Iа), а при нагревании (4 часа, 100°) бензольного р-ра I с $(CH_3CO)_2O$ в присутствии пиридина получен триацетат I (Iб); I дает цветные р-ции на ароматич. гидроксил, растворяется без изменения в спирт. р-ре HCl, гидролизуется при длительном кипячении с разб. HCl, выделяя $NH_3$, не дает производных с реагентами на CO-группу, устойчив при гидрировании, и дегидрируется в метанольном р-ре 0,5 н. р-ром $J_2$ при 20° (или $FeCl_3$, $HNO_2$), причем выделяется $NH_3$ и образуется аморфный 5,6-дифенил-5-оксипирантрион-2,3,4 (IV), характеризуемый в виде бисдинитрофенилгидразона, т. пл. 222—224° (из сп.). Строение IV доказано окислением р-ром NaOJ при 20°, причем получены щавелевая и α, β-дифенилглицериновая к-та (V), т. пл. 208—209° (из бзл.-$CH_3OH$-петр. эф.), метиловый эфир которой (Vа), т. пл. 151° (из бзл.-петр. эф.), ацетилирован $(CH_3CO)_2O$ в бензольном р-ре в присутствии пиридина в ацетильное производное, т. пл. 137—138° (из эф.-петр. эф.). При действии (20 час., 23°) на 2 *г* I в 10 *мл* $CH_3OH$ 0,1 *л* 1,36 н. р-ра $HJO_4$ получен с 61%-ным выходом кислый эфир щавелевой к-ты и V, $HOOCC(C_6H_5)(OH)CHC_6H_5OCOCOOH$ (VI), т. пл. 186° (из эф.-петр. эф.); диметиловый эфир, т. пл. 150—151°. VI гидролизован водно-метанольным р-ром NaOH при 23° в V и $(COOH)_2$ и синтезирован с 56%-ным выходом взаимодействием 0,2 *г* Vа в 3 *мл* $C_6H_6$ с 0,11 *г* $COCl$-$COOCH_3$ в присутствии 0,7 *мл* пиридина (15 час., 20°; 1 час, 60°). Предложена следующая схема образования I: $C_6H_5CHO + CHOCHO \rightarrow C_6H_5CHOHCOCHO \xrightarrow{KCN} C_6H_5$-$CHCHOCOCHOH(CN) \xrightarrow{C_4H_4CHO} C_6H_5CH(OH)C(C_6H_5)$-$(OH)COCH(OH)C\equiv N \rightarrow$ I. Приведены кривые УФ-спектров I, III и 4-фенил-2-окситетронимида. Смесь 0,099 моля KCN в 0,5 *л* 2 н. NaOH, 30 *г* дигидрата бисульфитного производного глиоксаля (VII) и 20 *мл* $C_6H_5CHO$ в 0,1 *л* диоксана оставляют на ~12 часов в атмосфере $N_2$, добавляя через 2, 3 и 4 часа по 5 *г* VII, и отделяют I, выход 45%, т. пл. 198° (разл., из $CH_3OH$); Iа, т. пл. 183—184° (из ацетона-петр. эф.); Iб, т. пл. 174—176° (из $CH_3OH$-эф.-петр. эф.). Аналогично (продолжительность р-ции 5 час.) получают II, выход 27%, т. пл. 210° (разл., из $CH_3OH$) и (продолжительность р-ции 3 часа) III, выход 27%, т. пл. 184—185° (разл., из сп.). Сообщение 5, см. РЖХим, 1957, 15256.

Д. Витковский

**34380. Новый синтез 4-оксикумаринов. Гарден, Хейс, Томсон** (A new synthesis of 4-hydroxycoumarins. Garden J. F., Hayes N. F., Thomson R. H.), J. Chem. Soc., 1956, Sept., 3315—3318 (англ.)

Эфиры фенолов при конденсации с хлорангидридом малоновой к-ты (I) образуют 4-оксикумарины (II), а не индандионы-1,3, как описано ранее (см. Walker и др., J. Chem. Soc., 1931, 514). Так при р-ции *п*-диметоксибензола (III) с I или хлорангидридами метил- или этил-(IV) малоновых к-т получены соответственно 6-метокси-(IIа), 3-метил-6-метокси-(IIб) и 3-этил-6-метокси-(IIв)-4-оксикумарины; при р-ции *м*-диоксибензола (V) с IV или метил-*п*-толилового эфира (VI) с I — 3-этил-7-метокси-(IIг) и 6-метил-(IIд)-4-оксикумарины. При конденсации в тех же условиях V с I получен ди-(2,4-диметоксибензоил)-метан (VII) в сопровождении незначительного кол-ва соответствующего триметилового эфира (VIII), метилированного $(CH_3)_2SO_4$ в VII. Строение IIа подтверждено синтезом из 2-окси-5-метоксиацетофенона (IX) и диэтилкарбоната (X) в присутствии Na (18 час., 20°, затем нагревание 1,5 часа) и гидролизом 30%-ным горячим р-ром KOH в 2-окси-5-метоксибензойную к-ту, т. пл. 144° (из петр. эф.), и IX, т. пл. 52°, деметилированный р-ром HBr в 2,5-диоксиацетофенон, т. пл. 204°; строение IIд доказано встречным синтезом из 2-ацетил-4-метилфенола и X; строение VII — гидролизом кипящим 15%-ным р-ром KOH в 2,4-диметоксиацетофенон, т. пл. 38—40° (из водн. $CH_3OH$), и 2,4-диметоксибензойную к-ту. К смеси 7 *г* III и 7 *г* I в 50 *мл* $CS_2$ постепенно добавляют 13,5 *г* $AlCl_3$, оставляют на 24 часа, кипятят 2 часа, отгоняют р-ритель, приливают 0,1 *л* воды и 50 *мл* конц. HCl, нагревают до 80° и получают IIа, выход 30%, т. пл. 270° (из водн. $CH_3COOH$); IIа метилируют $CH_2N_2$ в 4,6-диметоксикумарин, т. пл. 138° (из петр. эфира), и деметилируют нагреванием с плавом $AlCl_3$-NaCl при 180° в 2,4-диоксикумарин, т. пл. 290° (из водн. $CH_3COOH$). Аналогично получают (указаны выход в % и т. пл. в °C): IIб, 222 (из водн. $CH_3OH$); IIв, 8, 187; ацетат, т. пл. 78° (из водн. $CH_3COOH$); IIг, 192 (из $CH_3OH$); ацетат, т. пл. 99° (из воды); метиловый эфир, т. пл. 70° (из $CH_3OH$); конденсируют VI и I в $C_6H_5NO_2$ и получают IIд, т. пл. 258°; ацетат, т. пл. 149° (из $CH_3OH$). 7 *г* V и 7 *г* I в 60 *мл* $C_6H_5NO_2$ и 13,5 *г* $AlCl_3$ нагревают 30 мин. при 60—65°, обрабатывают льдом и HCl, отгоняют с паром р-ритель, остаток извлекают эфиром, эфирный р-р встряхивают с 5%-ным р-ром NaOH и получают VII, выход 0,6 *г*, т. пл. 133° (из $CH_3OH$); щел. р-р подкисляют, извлекают $CHCl_3$, хроматографируют на $Al_2O_3$ и вымывают VIII, т. пл. 118—120° (из $CH_3OH$).

Д. Витковский

**34381. О некоторых сложных эфирах диэтиламиноэтанола. Ежмановская, Орхович** (O niektórych estrach dwuetyloaminoetanolu. Jerzmanowska Zofia, Orchowicz Zygmunt), Acta polon. pharmac., 1956, 13, № 1, 11—25 (польск.; рез. русс., англ.)

С целью изучения зависимости между хим. строением и фармакологич. активностью синтезированы хлоргидраты (ХГ) диэтиламиноэтиловых эфиров ацетилсалициловой (I, II — к-та), кумариловой (III, IV — к-та) и 3-метилкумариловой к-ты (V, VI — к-та), I обладает местным анестезирующим действием типа новокаина при вдвое меньшей токсичности, противогистаминным (в 10 раз сильнее новокаина), жаропонижающим и слабым спазмолитич. действием; V обладает

спазмолитич. действием типа папаверина и сильным местным анестезирующим действием, но более токсичен, чем новокаин. К 52 *г* хлорангидрида **II** в 200 *мл* $C_6H_6$ добавляют при охлаждении за 1 час 1,08 моля $(C_2H_5)_2NCH_2CH_2OH$ в 200 *мл* $C_6H_6$, через 15 час. фильтруют, из фильтрата через 10 дней получают **I**, выход 46%, т. пл. 136—138° (из абс. сп.). Аналогично из хлорангидридов **IV** и **VI** (из 3 *г* **VI** в 5 *мл* $C_6H_6$ и 22,5 *г* $SOCl_2$, выход 72,6%, т. пл. 72—73,5° (из бзн.) получают (непосредственно из реакционной смеси без 10-дневной выдержки) **III** и **V**, выход в % и т. пл. (из абс. сп.) соответственно 66,174—175° и 75, 182—183°. Метод Перкина непригоден для синтеза оксикумариловых к-т. Диэтиламиноэтиловый эфир хелидоновой к-ты (**VII**, к-та) синтезировать не удалось; при р-ции **VII** с $PCl_5$ в $POCl_3$ получают неочищ. хлорангидрид **VII**; при конденсации последнего с анилином в абс. эфире образуется смесь анилидов, из которой выделяют дианилид **VII**, выход 3,3—22%, т. пл. 292—293° (из сп.), и $C_6H_5NHC = CHC(=NC_6H_5)CH = C(CONHC_6H_5)O \cdot C_6H_5$-$NH_3^+Cl^-$ (**VIII**), выход 16%, т. пл. 298—301° (разл., из сп.). При р-ции **VIII** с $AgNO_3$ в спирте $Cl^-$ обменивается на $NO_3^-$, причем образуется соединение с. т. пл. 232—233° (разл.). **VIII** гидролизуют кипячением (2 часа) с 70%-ной $H_2SO_4$, получают, вероятно, ХГ 6-фениламинокомановой к-ты, т. пл. 250—257° (разл.). 4 *г* **VII** в 250 *мл* абс. *изо*-$C_3H_7OH$ кипятят 4,5 часа с 2,4 моля $ClCH_2CH_2N(C_2H_5)_2$, упаривают в вакууме, добавляют 120 *мл* 5%-ного $NaHCO_3$, получают диизопропиловый эфир **VII**, выход 46,3%, т. пл. 74,5—76° (из бзл.). 3 *г* **VII** нагревают 7 час. при 100—106° с 6 *мл* конц. $H_2SO_4$ и 10,5 моля $ClCH_2CH_2OH$, упаривают в вакууме при т-ре <90°, остаток выливают в воду со льдом, добавляют 180 *мл* 10%-ного $NaHCO_3$, получают ди-β-хлорэтиловый эфир **VII**, выход 36%, т. пл. 94,5—95,5° (из сп.). Все т-ры плавления исправлены. Т. Амбруш

**34382. Синтез флаванонов. IX. Синтез 6-оксифлаванонов. Сасаки, Камио, X. Синтез 7,8-бензофлаванонсульфоновых-6 кислот. Судзуки** (フラバノン類の合成. 第9 報. 6-ヒドロキシフラバノン 類の合成. 佐々木愼一, 神尾弘義. 第10報. 7,8-ベンゾフラバノン-6 スルホン酸類の合成. 鈴木盛 夫), 日本 化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., 1954, **75**, № 4, 435—437; № 5, 530—532 (япон.)

*IX*. В продолжение прошлой работы (см. сообщение VIII РЖХим, 1957, 23001) конденсацией 2,5-диоксиацетофенона (**I**) с пипероналем (**II**), *м*-нитробензальдегидом и *n*-толуиловым альдегидом синтезированы 2′,5′-диокси-3,4-метилендиоксихалкон (**III**), 2′,5′-диокси-3-нитрохалкон (**IV**) и 2′5′-диокси-4-метилхалкон (**V**). Циклизация **III** — **V** кипячением с разб. HCl дала соответственно 6-окси-3′,4′-метилендиоксифлаванон (**VI**), 6-окси-3′-нитрофлаванон (**VII**) и 6-окси-4′-метилфлаванон (**VIII**). Конденсация **I** с ванилином дала 2′,4′,5′-триокси-3-метоксихалкон (**IX**), при перегонке которого образовалось в-во $C_{16}H_{14}O_5$ (**X**) невыясненного строения. **X** дает ацетильное производное (**XI**); при восстановлении **X** и **XI** образуются **IX** и соответственно его ацетильное производное. Приведены кривые поглощения в УФ-области для **X** и **XI**. Смесь 2 *г* **I**, 2 *г* **II**, 15 *мл* спирта и 30 *г* 20%-ного KOH перемешивают при 50—60° 30 мин., подкисляют, получают **III**, выход 35%, т. пл. 201—202° (из сп.). Аналогично получены [приведены в-во, выход в %, т. пл. в °C (из сп.)]: **IV**, 28,5, 205; **V** (использован 50%-ный KOH), 14, 191; **IX** (50%-ный KOH), 25, 176. 0,5 *г* **III**, 80 *мл* спирта и 50 *мл* 3%-ной HCl кипятят 20 час., упаривают в вакууме, получают **VI**, выход 20%, т. пл. 175,5—176° (из сп.). Аналогично получены (приведены в-во, выход в %, т. пл. в °C (из сп.)) **VII**, 16,7, 217; **VIII**, 20, 199. При перегонке 0,5 *г* **IX** при 180—190°/10—15 *мм* образуется 0,2 *г* **X**, т. пл. 204°, при обработке $(CH_3CO_2)O$ в пиридине **X** дает **XI**, т. пл. 91—92°. Л. Яновская

*X*. Смесь 5,3 *г* 2,1,4-$CH_3CO((HO)C_{10}H_5SO_3H$ в 40 *мл* воды в 10 *мл* спирта обрабатывают 2,7 *г* $C_6H_5CHO$ и 12 *г* NaOH, нагревают 3 часа при 65—70° и выливают в разб. HCl; получают Na-соль продукта конденсации (или дегидратации) (**XII**), выход 2,5 *г*; **I** · 4,5 $H_2O$ разлагается при 250,5°. С *n*-$CH_3OC_6H_4CHO$ и *м*-$O_2NC_6H_4CHO$ получены аналогичные соединения соответственно (**XIII**) · 4,5 $H_2O$, т. разл. 233°, и (**XIV**) · 4,5 $H_2O$, т. разл. 233°. При нагревании (40 час.) **XII**, **XIII** или **XIV** в 50%-ном спирте с HCl получают Na-соль 7,8-бензофлаванонсульфоновой-6 к-ты (3,5 $H_2O$), т. разл. 236°, и ее 4′-метокси- и 3′-нитропроизводные, т. разл. соответственно 215 и 237,5°.

Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 15, 10278. Koji Nakanishi

**34383. О синтезе дигексилфлуоресцеина. Афанасьев Б. Н., Чернавина М. С.**, Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 3, 783—784

0,8 *г* гексилрезорцина (**I**) (т. пл. 67°) и 0,3 *г* фталевого ангидрида (**II**) нагревают в присутствии безводн. $ZnCl_2$ при 110—120°; растворяют в щелочи и подкислением выделяют дигексилрезорцин (**III**), выход 73%, т. пл. 105° (из эф.). Р-ция **I** с **II** в присутствии конц. $H_2SO_4$ дает **III** с выходом 98%. Н. Мезенцева

**34384. Восстановление в жидком аммиаке. IX. Тиофен, тионафтен и дибензотиофен. Хюккель, Наби** (Redukktionen in flüssigem Ammoniak IX: Thiophen, Thionaphthen und Dibenzothiophen. Hückel Walter, Nabih Ibrahim), Chem. Ber., 1956, **89**, № 9, 2115—2124 (нем.)

Исследованы р-ции восстановления тиофена (**I**), тионафтена (**II**), тионафтенсульфона (**III**) и дибензотиофена (**IV**) по Хюккелю и Бретшнейдеру — Na в жидком $NH_3$ с последующим разложением образующегося комплекса $NH_4Cl$ или $CH_3OH$ (способ А); по Бамбергеру — Na и спиртом (способ Б); по Берчу — Na в жидком $NH_3$ в присутствии спирта (способ В) или по Кругу — Na в жидком $NH_3$ в присутствии $NH_4Br$ (способ Г), и окисление **I**, **II**, и **IV** надбензойной к-той (**V**). А. При восстановлении **I** образуется с незначительным выходом *н*-бутилмеркаптан (**VI**); **II** с 2 *г-атомами* Na в атмосфере $N_2$ дает с 45%-ным выходом *о*-этилтиофенол (**VII**) наряду с неизмененным **II**; с 4 *г-атомами* Na выход **VII** повышается до 78%; из **III** образуется немного **VII** и аморфная к-та $C_{16}H_{16}O_{32}$ неустановленного строения, не реагирующая с $CH_2N_2$; из **IV** с 2 *г-атомами* Na получается с 70%-ным выходом дигидродибензотиофен (**VIII**); с 4 *г-атомами* Na выход **VIII** значительно понижается. Б. Выход **VI** из **I** повышается до 20—25%; из **II** получен только **VII**; образования 2,3-дигидротионафтена не наблюдалось (ср. Fricke R., Spilker G., Chem. Ber., 1925, 58, 24; 1926, 59, 349); **IV** частично восстанавливается в **VIII**, частично остается неизмененным. В. Из **II** с 2 *г-атомами* Na получен **VII**, выход 34%, с 5 *г-атомами* Na выход **VII** повышается до 66%. Г. В продуктах восстановления **I** спектрографически обнаружен **VIII**; значительная часть **I** не реагирует; из **II** с 4,3 *г-атома* Na получен **VII** с выходом 71%. **III** и **IV**, так же как в случае Д, не реагируют. **I** окисляется **V** очень медленно; **II** с 1 молем **V** дает тионафтенсульфоксид (**IX**), распадающийся при перегонке или возгонке на **II** и **III**; с 2 молями **V** из **II** с хорошим выходом получается **III**. При окислении 1 *г* **IV** 29,8 *мл* 0,366 н. р-ра **V** в течение 15 мин. получен дибензтиофенсульфоксид, выход 0,8 *г*, т. пл. 187°; из 2 *г* **IV** в тех же условиях через несколько часов получен дибензтиофенсульфон, выход 0,375 *г*, т. пл. 232°. Окисление **II** надфталевой к-той протекает очень медленно и заканчивается лишь в течение 3 дней, причем получается смесь **II** и **IX**. К р-ру 4,6 *г* Na в жидком $NH_3$ приливают по каплям при —70° 8,4 *г* **I** в 50 *мл* абс.

эфира, через 30 мин. постепенно добавляют 11 *г* $NH_4Cl$, испаряют $NH_3$, приливают воду и разб. HCl и извлекают эфиром **VI**, выход 0,6 *г*, т. кип. 98°/730 *мм*, $n^{19}D$ 1,4472. К 9,2 *г* **IV** в 220 *мл* абс. спирта постепенно добавляют 23 *г* Na и выделяют **VIII**, выход 3,1 *г*, т. пл. 76°, и **IV**, выход 2,8 *г*. Из 13,4 *г* **I**, 0,4 *л* $NH_3$, 35 *мл* спирта и 12 *г* Na при —70° получают **VII**, выход 66%, т. кип. 102°/13 *мм*. К 450 *мл* $NH_3$, 25 *г* $NH_4Br$ и 13,4 *г* **I** в 75 *мл* эфира добавляют при —70° 4,8 *г* Na, через 1,5 часа приливают 150 *мл* эфира, испаряют $NH_3$ и получают **VII**, выход 3,4 *г*. Сообщ. VIII см. РЖХим, 1957, 34357. Д. В.

**34385. Синтез гетероциклических соединений на основе β-хлорвинилкетонов. Несмеянов А. Н., Кочетков Н. К.,** Уч. зап. Моск. ун-та, 1956, вып. 175, 85—95

Обзор. Библ. 27 назв. О. Михайлова

**34386. Изучение продуктов конденсации этилового эфира коричной кислоты с этиловым эфиром гиппуровой кислоты. Сасаки** (馬尿酸エチルとケイ皮酸エチルの縮合物について. 佐々木洋興), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1955, **76**, № 1, 35—37 (япон.)

Изучена конденсация этиловых эфиров гиппуровой (**I**) и коричной (**II**) к-т в условиях р-ции Михаэля. При проведении р-ции в спирт. р-рах в присутствии $C_2H_5ONa$ происходит конденсация **I** и **II** с участием аминогруппы **I**. Образующийся промежуточно этиловый эфир β-(N-бензоил-N-карбэтоксиэтил)-дигидрокоричной к-ты (**III**) циклизуется с образованием этилового эфира N-бензоил-α-фенил-β-пирролидон-α′-карбоновой к-ты (**IV**) в енольной форме, что подтверждается цветной р-цией с $FeCl_3$ и образованием α′-бромпроизводного **IV** (**V**) по методу Мейера. Енольная форма легко переходит в кетонную форму. При кипячении с разб. $H_2SO_4$ **IV** образует N-бензоил-α-фенил-β-пирролидон (**VI**). При разложении **IV** крепким р-ром щелочи образуется β-(N-бензоил-N-карбоксиэтил)-дигидрокоричная к-та (**VII**). Последняя получена при омылении **III**, выделенного из маточного р-ра после отделения **IV**. При конденсации **I** с этиловыми эфирами кротоновой и изогептеновой к-т пирролидоновые соединения не были получены. К нагретой смеси 1,8 *г* **II**, 2 *г* **I** и 2 *мл* абс. спирта прибавляют теплый р-р $C_2H_5ONa$ (из 0,3 *г* Na и 4 *мл* сп.) и нагревают в запаянной трубке 5 час. при т-ре 100°. Образовавшийся осадок промывают абс. спиртом, затем обрабатывают водой. Остаток растворяют в небольшом кол-ве лед. $CH_3COOH$, прибавляют воду и оставляют на холоду, получают енольную форму **IV**, выход 30%, т. пл. 100—101° (из сп.). Спирт р-р извлекают петр. эфиром, разбавляют водой, маслянистый **III** омыляют 5%-ным KOH, получают **VII**. При нагревании енольной формы **IV** с пиперидином (100°, 40 мин.) образуется кето-форма, т. пл. 74—75° (из сп.). Смесь 1 *г* **IV**, 8 *мл* спирта, 22 *г* KOH и 2 *мл* воды кипятят 1 час, подкисляют, осадок растворяют в спирте и осаждают водн. р-ром ацетата меди дигидрат Cu-соли **VII**, разбавляют $H_2SO_4$ выделяют **VII** т. пл. 124—124,5° (из 5%-ного сп.). 2 *г* **IV** и 10 *мл* 1%-ного $H_2SO_4$ кипятят 2 часа; получают 1,5 *г* **VI**, т. пл. 118—119° (из сп.); фенилгидразон, т. пл. 203°. К 1 *г* **IV** в 5 *мл* спирта прибавляют разб. спирт. р-р $Br_2$ до обесцвечивания, получают 0,9 *г* **V**, т. пл. 147—148° (из сп.). В. Каратаев

**34387. Реакции с нитрозодисульфонатом, сообщение X. Окисление некоторых индолов. Тёйбер, Штайгер** (Reaktionen mit Nitrosodisulfonat. X. Mitteilung. Oxydation einiger Indole. Teuber Hans-Joachim, Staiger Gerhard), Chem. Ber., 1955, 88, № 7, 1066—1071 (нем.)

2-метилиндол (**I**) превращается под действием нитрозодисульфоната К (**II**) в бимолекулярные производные индоксила: при pH 3,5—4 в желтый 2-метил-2(2-метилиндолил-3)-индоксил (**III**), а в нейтр. среде — в синее производное предполагаемого строения (**IV**). **III** идентифицирован по т-ре плавления, ИК- и абсорбционному спектрам. **IV** восстанавливается дитионитом натрия (**V**) в желтое в-во предполагаемого строения (**VI**). Абсорбционный спектр **VI** сходен со спектром **III**, но $\lambda_{макс}$ смещен в сторону длинных волн, что может быть обусловлено наличием фенольной OH-группы. ИК-спектры **III** и **VI** также сходны. Строение **IV** подтверждено анализом, ИК-спектром и полярографич. исследованием (потенциал полуволны 679 *мв*). При взаимодействии **I** с $H_2O_2$ также образуется **III**. Аналогично из 2,5-диметилиндола (**VII**) и **II** получают 2,5-диметил-2-(2,5-диметилиндолил-3)-индоксил (**VIII**). По-

IV

III, VI, VIII

III R=R′=H
VI R=OH, R′=H
VIII R=R′=$CH_3$

лучить из **VII** производное аналогичное **IV** не удалось. 2-фенилиндол (**IX**) при действии окислителей дает 3-оксимино-2-фенилиндоленин (**X**). При действии на **IX** $HNO_2$ также образуется **X**, являющийся биполярным ионом, что подтверждается его ИК-спектром. При действии **II** на **IX** получают синий продукт окисления (**XI**). При действии надуксусной к-ты в отсутствие катализатора **IX** превращается в бензоилантраниловую к-ту (**XII**). Р-р 3 моля **I** (т. пл. 59°) в 55 *мл* ацетона и 35 *мл* 2 н. $CH_3COOH$ смешивают с р-ром 2,1 *г* **II** в 120 *мл* воды и 45 *мл* 0,17 *М* $KH_2PO_4$ (pH 3,5—4) и через 30 мин. (0°) выделяют **III**, выход 390 *мг*, т. пл. 211—212° (из $CH_3OH$). Р-р 200 *мг* **I** в 30 *мл* диоксана смешивают с несколькими *мл* 30%-ной $H_2O_2$, через несколько дней добавляют воды и получают **III**, т. пл. 206—208°. Р-р 2 ммоля **I** в 40 *мл* ацетона смешивают с р-ром 1,4 *г* **II** в 100 *мл* воды и 30 *мл* 0,17 *М* фосфатного буфера (pH 7), через 1 час охлаждают до 0°, добавляют 75 *мл* воды, оставляют на 5 час. и получают **IV**, выход 185 *мг*. При восстановлении **IV** р-ром **V** в небольшом кол-ве воды получают **VI**. К р-ру 3 *г* **VII** в 400 *мл* ацетона частями приливают р-р 12 *г* **II** и 3 *г* $KH_2PO_4$ в 750 *мл* воды и через несколько часов получают **VIII**, выход 1,85 *г*, т. пл. 159—160° (из $CH_3OH$). Р-р 2 ммоля **IX** в 120 *мл* ацетона смешивают с р-ром 1,4 *г* соли Фреми в 60 *мл* воды, 60 *мл* 0,17 *М* $KH_2PO_4$ и 40 *мл* 2 н. $CH_3COOH$, через 24 часа охлаждают и добавлением воды выделяют **X**, выход 360 *мг*, т. пл. 278—279° (разл.; из этилацетата или ацетона). Приливают р-р 193 *мг* **IX** в 70 *мл* ацетона к р-ру 1,4 *г* **II** в 80 *мл* 0,17 *М* $KH_2PO_4$ и 300 *мл* н. $CH_3COOH$ и через 48 час. (20°) выделяют **XI**, который, вероятно, представляет собой смесь двух продуктов (синего и красного), выход 100 *мг*, т. пл. 200—205° (разл.). 1 *г* **IX** растворяют в 40 *мл* теплой лед. $CH_3COOH$ и при 20° прибавляют 5 *мл* 30%-ной $H_2O_2$, через 3 дня нагревают до кипения, разбавляют водой, охлаждают и выделяют **XII**, выход 0,92 *г*, т. пл. 178° (из разб. $CH_3OH$). Приведены кривые ИК-спектров **III**, **IV** и **X**, а также абсорбционных спектров **III**, **IV** и **VI**. Сообщение IX см. РЖХим, 1957, 33574. Р. Журин

**34388. Реакции с нитрозодисульфонатом. Сообщение XI. Индол- и тетрагидрокарбазолхиноны. Тёйбер, Штайгер** (Reaktionen mit Nitrosodisulfonat. XI. Mitteilung. Indol- und Tetrahydrocarbazolchinone. Teuber Hans-Joachim, Staiger Gerhard), Chem. Ber., 1956, 89, № 2, 489—504 (нем.)

Взаимодействием нитрозодисульфоната К (**I**) с дигидроиндолами, гексагидрокарбазолами, оксиндолами и окситетрагидрокарбазолами при определенном значении pH получены соответствующие *о*- или *п*-хиноны. 5-оксискатол (**II**) и 5-окси-2-фенилиндол (**III**) переве-

дены в скатол-(**IV**) и 2-фенилиндолхинон-4,5 (**V**), а 6-окси-7-метил-(**VI**) и 6-окси-7,8-диметилтетрагидрокарбазол (**VII**) в 7-метил-(**VIII**) и 7,8-диметилтетрагидрокарбазолхинон-5,6 (**IX**) соответственно. 6-метил-(**X**), 6,8-диметил-(**XI**) и 11-метилгексагидрокарбазол (**XII**) дают соответственно 6-метилтетрагидрокарбазолхинон-5,8 (**XIII**), 6,8-диметилтетрагидрокарбазол (**XIV**) и 6-окси-11-метилтетрагидрокарбазоленин (**XV**). При дальнейшей обработке **XV** дает 11-метилтетрагидрокарбазоленинхинон-6,7 (**XVI**). Получены феназины (Ф) **XVI** (**XVIa**), какотелина (**XVII**) и бруцинхинона (**XVIII**). Строение синтезированных в-в доказано ИК-спектрами. Приведены восстановительные потенциалы. К р-ру 1 ммоля **II** в 20 *мл* ацетона (**XIX**) добавляют р-р 600 *мг* **I** в 30 *мл* воды + 20 *мл* 0,17 *M* $KH_2PO_4$ (**XX**) и через 2 часа отделяют **IV**, выход 95%, т. пл. > 305°. Аналогично из 1 ммоля **III** в 20 *мл* **XIX**, 700 *мг* **I** в 25 *мл* воды + 15 *мл* **XX** (10 мин.) получают **V**, выход 90%, т. пл. > 305°; из 201 *мг* **VI** в 15 *мл* **XIX** и 600 *мг* **I** в 30 *мл* воды + 20 *мл* **XX** (2 часа) получают **VIII**, выход 75%, т. разл. 198°; из 430 *мг* **VII** и 1,2 *г* **I** в 50 *мл* воды + 30 *мл* **XX** (30 мин.) получают **IX**, выход 85%, т. пл. 238—242°; из 10 ммолей **X** в 250 *мл* **XIX** и 6 *г* **I** в 200 *мл* воды + 200 *мл* 0,17 *M* $Na_2HPO_4$ — 6-метилтетрагидрокарбазол, выход 50%, т. пл. 143°, и **XIII**, выход 13%, т. пл. 242,5° (из циклогексана); из 5 ммолей хлоргидрата **XI** в 50 *мл* воды + 170 *мл* **XIX** и 3,5 *г* **I** в 100 *мл* воды + 100 *мл* **XX** (2 часа, охлаждение) — **XIV**, выход 700 *мг*, т. пл. 101—104°; из 10 ммолей хлоргидрата **XII** в 20 *мл* воды + 200 *мл* **XX** (10 мин., экстракция $CHCl_3$) — **XV**, выход 42%, т. пл. 205—206° (из бзл.); из 3 ммолей **XV** в 50 *мл* **XIX** и 2,1 *г* **I** в 100 *мл* воды + 60 *мл* **XX** — гидрат **XVI**, выход 84%, т. разл. 190—195°; **XVI**, т. пл. 230—235°. 760 *мг* **XVI** и 400 *мг* *о*-фенилендиамина (**XXI**) в 80 *мл* $CH_3OH$ оставляют на 4 дня и выделяют **XIVa**, выход 610 *мг*, т. пл. 211°. Аналогично из 2 *г* **XVII** в 25 *мл* $CH_3OH$ и 1 *г* **XXI** в 50 *мл* лед. $CH_3COOH$ (15 мин., ~ 100°) получают **Ф XVII**, выход 1,88 *г*, т. пл. 285—290° (разл.). Экстрагируют $CHCl_3$ р-р 3 *г* перхлората **XVII** в 100 *мл* 1 н. $NaHCO_3$, экстракт упаривают, к остатку добавляют 700 *мг* **XXI** в 50 *мл* $CHCl_3$ через 2 дня экстрагируют $C_6H_6$ и получают **Ф XVIII**, выход 1,4 *г*, т. пл. 296° (разл., из $CH_3OH$).

Р. Журин

**34389. О строении основания Лейхса ($C_{30}H_{27}N$) и о перегруппировке Лейхса. Накадзаки, Танно** (Leuchs の塩基$C_{30}H_{27}N$の構造と いわゆるの Leuchs 轉位について. 中崎昌雄, 丹野耕 平), 日本化學雑誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1956, **77**, № 6, 952—956 (япон.)

Строение основания Лейхса — 2-дибензилметил-3-бензилиндола (**I**) (Ber., 1931, **64**, 1896) подтверждено синтезом из $(C_6H_5CH_2)_2CHCOOC_2H_5$ (**II**, к-та **IIa**) и превращением в **IIa** и *о*-$NH_2C_6H_4COCH_2C_6H_5$ (**III**) при озонолизе и гидролизе. **III** получают также в результате озонолиза и гидролиза 2-метил-3-бензилиндола (**IV**). Из ацетоуксусного эфира получают **II**, т. кип. 170—172°/6 *мм*. **II** омыляют в **IIa**, превращают в хлорангидрид ($SOCl_2$), т. кип. 170—172°/7 *мм*, и амид **IIa**, т. пл. 131,5—132,5° (из бзл.). Из амида **IIa** по Гриньяру получают 1,1-дибензилацетон (**V**), т. кип. 163—165°/6 *мм*, выход 50,3%, при р-ции амида **IIa** с $(CH_3)_2Cd$ выход **V** 51,2%. Из **V** и $C_6H_5CHO$ получают 1,1-дибензил-3-бензальацетон, т. пл. 66—67° (из сп.), 4,2 *г* его гидрируют 1 час, в 100 *мл* $CH_3OH$ над 0,2 *г* 10%-ного Pd/C, получают 1,1,3-трибензилацетон, фенилгидразон (**VI**), т. пл. 86,5—87,5° (из сп.). Циклизуют 3,2 *г* **VI** под $N_2$ в присутствии 17 *г* $ZnCl_2$ в 20 *мл* безводн. спирта 20 час. при 120—130°, получают **I**, т. пл. 125—126° (из сп.). Озонируют **I** в лед. $CH_3COOH$ и разлагают водой, получают озонид **I**, который находится в двух таутомерных формах (*а* и *б*), т. пл. 151—152° (из сп.). Гидролизуют 2 часа 0,45 *г* озонида 3 *мл* HBr (к-ты) в 10 *мл* лед. $CH_3COOH$, получают 0,05 *г* **III**, т. пл. 101—102° (из бзн.), и в виде амида выделяют **II**.

**IV** синтезируют по методу, описанному ранее (Hoshino T., Ann., 1932, **500**, 35), и после озонолиза получают *о*-ацетамидофенилбензилкетон (т. пл. 99—100° (из 65%-ного сп.)), 0,5 *г* которого гидролизуют 3 часа 3 *мл* 12 н. HCl в 10 *мл* лед. $CH_3COOH$, получают **III**. Приведены УФ-спектры **I** и 2,3-диметилиндола и $\lambda_{макс}$ **III**, **IV** и **V**.

Н. Швецов

**34390. Взаимодействие галогенированных нитробензолов с β-дикетонами. Часть I. 1-хлор-2,4-динитробензол и ацетилацетон. Джоши, Гамбхир** (Behavior of halogenated nitrobenzenes with β-diketones. Part I. 1-chloro-2,4-dinitrobenzene and acetylacetone. Joshi S. S., Gambhir I. R.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 10, 2222—2224 (англ.)

При взаимодействии 1-хлор-2,4-динитробензола (**I**) с моно-Na-производным (Na-пр.) ацетилацетона (**II**) образуется 2,4-динитрофенилдиацетилметан (**III**), Na-пр. которого при р-ции с **I**, дает *бис*-(2,4-динитрофенил)-диацетилметан (**IV**). Na-пр. **III** с 2,4-динитро-5-хлортолуолом дает 2,4-динитрофенил-2′, 4′-динитротолил-(5′)-диацетилметан (**V**), получаемый также при взаимодействии Na-пр. 2,4-динитротолил-5-диацетилметана с **I**. **IV** не гидролизуется разб. или конц. $H_2SO_4$ благодаря стерич. препятствиям. **III** легко реагирует с $NH_2NH_2 \cdot H_2O$ (**VI**), $C_6H_5NHNH_2$ (**VII**), $NH_2CONHNH_2 \times \times HCl$ (**VIII**) и с $NH_2OH \cdot HCl$ (**IX**). При взаимодействии **III** в спирт. р-ре с **VI** образуется гидразон **III**, наряду с замещ. пиразолом $CH_3C{=}NN(R)C(CH_3){=}CR'$ (**X**), в $CH_3COOH$ образуется только **X**; **VII** и **VIII** образуют фенилгидразон **III** и семикарбазон **III** соответственно. **III** с **IX** как в спирт. р-ре, так и в $CH_3COOH$ дают только замещ. изоксазолы $CH_3C{=}NOC(CH_3){=}CR$ (**XI**). При взаимодействии Na-пр. **III** с $C_6H_5COCl$ образуется 3-(2,4-динитрофенил)-4-бензоилоксипентен-3-он-2. При ацетилировании хлординитрофенилбензоилацетилметана получен продукт, не идентичный продукту бензоилирования хлординитрофенилдиацетилметана. При нагревании с умеренно конц. $H_2SO_4$, $C_6H_5NH_2$ или при пропускании HCl (газа) в теплый спирт. р-р **III** образуется 2,4-динитрофенилацетон (**XII**), фенилгидразон которого при нагревании в абс. спирте с конц. HCl циклизуется с 2-метил-3-(2,4-динитрофенил)-индол (**XIII**), последний не дает алкильных и ацильных производных из-за наличия динитрофенильной группы в положении 3. При нагревании с конц. $H_2SO_4$ (105—110°) **III** или **XII** переходит в 6-нитроантранил (**XIV**). Р-р соды гидролизует **XIV** при нагревании в 2-амино-4-нитробензойную к-ту (**XV**), хромовая смесь окисляет до 2,2′-дикарбокси-5,5′-динитроазоксибензола (**XVI**). Предложен механизм превращения **XII** в **XIV**: 2 *г* Na-пр. **II** в 10 *мл* абс. спирта кипятят 1 час. с 4 *г* **I**, из фильтрата получают 3 *г* **III**, т. пл. 121° (из $CH_3COOH$). 1 моль Na-пр. **III** в 20 *мл* абс. спирта кипятят с 1 молем **I** (4 часа), оставляют на 3 дня и получают **IV**, выход 24%, т. пл. 176° из ($CH_3COOH$). Аналогично получению **III** из 2,4-динитрофенил-5-хлортолуола (**XVII**) синтезируют 2,8 *г* **V**, т. пл. 98° (из сп.) 1 моль Na-пр. **III** кипятят с 1 молем **XVII** в 20 *мл* абс. спирта 4 часа. Получают **V**, выход 20,5%, т. пл. 185° (из $CH_3COOH$), который синтезирован также из Na-пр. (2,4-динитро-5-метилфенил)-диацетилметана и **I** с выходом 22,1%. Р-р 0,5 *г* **III** в 10 *мл* спирта нагрева-

ют (1 час) с 3 *мл* **VI**, осадок обрабатывают конц. HCl и отделяют гидразон **III**, выход 0,09 *г*, т. пл. 152° (из сп.), из кислого р-ра $Na_2CO_2$ выделяют 0,25 *г* **X** (R = H, R′ = 2,4-$(NO_2)_2C_6H_3$), т. пл. 179° (из сп.); ацетильное производное, т. пл. 128°; бензоильное производное, т. пл. 145°; пикрат, т. пл. 199°; хлоргидрат, т. пл. 148°. Основание получается также при нагревании **III** с **VI** в лед. $CH_3COOH$. Р-р 0,5 *г* **III** в 10 *мл* спирта нагревают с 0,2 *г* **VII**, получили 0,29 *г* фенилгидразона **III**, т. пл. 118° (из сп.). При нагревании в лед. $CH_3COOH$ (1 час) получено 0,15 *г* **X** (R = $C_6H_5$, R′ = = 2,4-$(NO_2)_2C_6H_3$), т. пл. 120°, который образуется также при нагревании фенилгидразона **III** в лед. $CH_3COOH$. Взаимодействием **III** с *п*-толилгидразином получают *п*-толилгидразон **III**, т. пл. 126° (из сп.). Нагреванием в лед. $CH_3COOH$ *п*-толилгидразона **III** получают **X** (R = $C_6H_4CH_3$, R′ = 2,4-$(NO_2)_2C_6H_3$), т. пл. 157°. Р-р 0,5 *г* **III** в 10 *мл* спирта кипятят 2 часа с 0,5 *г* **VIII** и с 0,5 *г* $NaOOCCH_3$, получают 0,4 *г* **X** (R = = $CONH_2$, R′ = 2,4-$(NO_2)_2C_6H_3$), т. пл. 175° (из сп.), Ag-соль которой с конц. HCl и $NH_4OH$ дает **X** (R = H, R′ = 2,4-$(NO_2)_2C_6H_3$). Р-р 0,5 *г* **III** и 0,5 *г* **IX** дает **XI** (R = 2,4-$(NO_2)_2C_6H_3$), 0,4 *г*, т. пл. 98° (из сп.). Суспензию 0,5 *г* Na-пр. **III** нагревают с 0,3 *г* $C_6H_5COCl$, получают 0,55 *г* 3-(2,4-динитрофенил)-4-бензоилоксипентен-3-она-2, т. пл. 173° из ($CH_3COOH$). Из суспензии 1,62 *г* Na-пр. бензоилацетона в 10 *мл* абс. спирта и 2,37 *г* 1,6-дихлор-2,4-динитробензола при кипячении (2 часа) после перегонки с паром получают 2,35 *г* (6-хлор-2,4-динитрофенил)-бензоилацетилметана (**XVIII**), т. пл. 134° (из $CH_3COOH$). 0,54 *г* **XVIII**, 2 *мл* $(CH_3CO)_2O$, и несколько капель конц. $H_2SO_4$ (3 часа, 100°) дают 0,3 *г* ацетилпроизводного **XVIII**, т. пл. 200° (из сп.). Из 1,0 *г* **II** и 2,37 *г* 1,6-дихлор-2,4-динитробензола получают 1,85 *г* 6-хлор-2,4-динитрофенил)-диацетилметана, т. пл. 108° (из сп.); бензоилпроизводное, выход 65%, т. пл. 180° (из $CH_3COOH$). Из **III** получают 3-(2,4-динитрофенил)-4-ацетоксипентан-3-он-2, выход 53%, т. пл. 167° (из сп.). Р-р **III** в умеренно конц. $H_2SO_4$ нагревают (100°, 0,5 часа). Выход **XII** 85%, т. пл. 75° (из $CH_3COOH$); фенилгидразон, т. пл. 124°; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 199°. К р-ру 1,0 *г* фенилгидразона **XII** в 20 *мл* кипящего абс. спирта добавили 10 *мл* конц. HCl и нагревают (~100°, 4 часа), получили **XIII**, выход 45%, т. пл. 202° (из сп.). 2,3 *г* **XII** и 20 *мл* конц. $H_2SO_4$ нагревают при 105—110° 3 часа, получили **XIV**, выход 50%, т. пл. 133° (из сп.), соль с гидразином (из 0,5 *г* **XIV** и 3 *мл* **VI**), выход 0,42 *г*, т. пл. 175° (из сп.). 3,2 *г* **XIV**, 10 *г* $Na_2CO_3$ и 30 *мл* воды кипятят (0,5 часа), подкисляют и выделяют **XV**, выход 60%, т. пл. 264° (из $CH_3COOH$). Из р-ра 0,5 *г* **XIV** в 30 *мл* конц. $H_2SO_4$ и 20 *мл* насыщ. р-р $K_2Cr_2O_7$ (при нагревании получают 0,39 *г* **XVI**, т. пл. 285° (из $CH_3COOH$), метиловый эфир, т. пл. 182°, этиловый эфир, т. пл. 152°. Р. Окунев

**34391. Некоторые реакции N-ацетилфталимидов. Рабджон, Драмм, Эллиотт** (Some reactions of N-acetylphthalimides. Rabjohn Norman, Drumm M. F., Elliott R. L.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 8, 1631—1634 (англ.)

С целью изучения реакционной способности N-ацетилфталимида (**I**) и его замещ. ацетилированием соответствующих фталимидов по методу Ашана был синтезирован ряд N-ацетилфталимидов: **I**, т. пл. 134—135°, а также 3-метил- (**II**), т. пл. 127—128°, 3-нитро-, (**III**), т. пл. 138—140°, 4-нитро (**IV**), т. пл. 136—138°, 3-бром- (**V**), т. пл. 129—131°, и 4-бромацетилфталимид (**VI**), т. пл. 139—141°. 4-метилфталевый ангидрид, с целью последующего превращения в 4-метилацетилфталимид (**VII**) с т. пл. 150—152°, был получен путем диеновой конденсации изопрена (0,383 моля) с малеиновым ангидридом (0,382 моля) в присутствии 50 *мг* пикриновой к-ты в 125 *мл* $C_6H_6$ (выход 80%) и дегидрирования полученного 4-метил-1,2,3,6-тетрагидрофталевого ангидрида (Newman M. S., Mc Cleary, J. Amer. Chem. Soc., 1941, **63**, 1542), выход 72%, **I** реагирует с *н*-$C_4H_9OH$ в присутствии *н*-$C_4H_9ONa$ или *п*-толуолсульфокислоты либо без них, давая *н*-бутилацетат (**VIII**). Образующийся при этом фталимид может быть почти количественно выделен. **II** и **VII** по своей ацетилирующей способности близки к **I**, в то время как **III**, **IV**, **V** и **VI** менее реакционноспособны. 0,0171 моля ацетилирующего агента и 10 *мл* р-ра *н*-$C_4H_9ONa$ (из 1 *г* Na в 100 *мл* *н*-$C_4H_9OH$) за 2 часа при ~ 20° образуют соответственно следующие кол-ва **VIII**: **I** 86%, **VII** 96%, **II** 92%, **VI** 35%, **V** 33%, **IV** 30%, **III** 28%. Ацетилированию с помощью **I** или **VII**, в отличие от р-ции с **IV**, способствует присутствие, в кол-ве 10% фталимида натрия или Na-производного **VII**, что указывает на вероятное образование Na-производных имидов в качестве промежуточных продуктов р-ции. **I** не реагирует с *трет*-$C_4H_9OH$. Взаимодействие 0,053 моля **I** с 0,053 моля моноэтаноламина в 50 *мл* диоксана приводит к образованию N-(2-оксиэтил)-фталимида, выход 82%, т. пл. 125—127° (из сп.), и 0,55 *г* ацетамида. Аналогичным образом, при р-ции **I** с *п*-аминофенолом или анилином получаются N-(*п*-оксифенил)-фталимид, выход 72%, и N-фенилфталимид, выход 80%. Взаимодействие **I** с N-метиланилином или диэтиламином приводит к N-метилацетанилиду и N, N-диэтилацетамиду. Из результатов р-ций **I** и его замещ. со спиртами и аминами делается вывод о течении р-ции через первоначальную атаку нуклеофильного агента по карбонильной группе, связанной с бензольным ядром. 28,5 *г* **I** реагируют с $C_6H_5MgBr$ по обычной методике с образованием 16 *г* 3-окси-3-фенилфталимидина, т. пл. 162—163° (из $C_6H_6$), 2 *г* *о*-дибензоилбензола и 5 *г* дифенилметилкарбинола. Восстановление 0,1 моля **I** с помощью 0,2 моля $LiAlH_4$ в 300 *мл* безводн. тетрагидрофурана привело к N-этилизоиндолину, выход 64%. А. Семеновский

**34392. Каталитическое деметилирование α-пиколина в пиридин под действием паров воды. Баландин А. А., Совалова Л. И., Словохотова Т. А.,** Докл. АН СССР, 1956, **110**, № 1, 79—82

Предложен новый способ деметилирования α-пиколина (**I**) в пиридин (**II**) под действием паров воды над катализатором $Ni/Al_2O_3$: $I+2H_2O \rightarrow II+CO_2+3H_2O$. Максим. выход **II** (на пропущенный **I**) получен при 415° и молярном соотношении вода : **I** = 22 : 1. При большем избытке воды **II** частично расщепляется по схеме $II+10H_2O \rightarrow NH_3+5CO_2+6H_2$. Катализатор $Ni/Al_2O_3$ приготавливался по Зелинскому, затем нагревался в токе $H_2$ до 700°. Жидкий катализат анализировался по спектрам поглощения в УФ-области. Г. Крюкова

**34393. Производные пирона, пиридона и пиридина. VI. Синтез новых веществ типа лобелана. Гебкий, Кейга** (Deriváty pýronu, pyridonu a pyridinu. VI. Synthese nových látek lobelanového typu. Hebký Jaromír, Kejha Jiří), Chem. listy, 1956, **50**, № 6, 937—942 (чеш.)

Конденсацией 2,6-лутидина (**I**) с 3,4,5-триметоксибензальдегидом (**II**) или с 4-бутоксибензальдегидом (**III**) получены соответствующие дистирильные производные, которые нельзя было превратить в четвертичные соли (ЧС). Эти соли получены аналогичной конденсацией из йодметилата **I**. Не удалось получить 3,4,5-триметоксильное производное лобелина ранее описанным методом (Scheuing G., Winterhalder L., Liebigs Ann. Chem., 1929, 473, 126) из-за небольших выходов при бромировании и неудачи попытки получения ЧС. Конденсация двулитиевой соли **I** протекает лишь с участием одной $CH_3$-группы. Далее установлено, что некоторые стирильные производные пиридина и хинолина можно получить с хорошими выходами из соответствующих ЧС. 2,6-*бис*-(3,4,5-триметоксистирил)-

пиридин, т. пл. 147—148°, получают из **I** и **II** в среде $(CH_3CO)_2O$ с $CH_3COOK$, выход 65%, или нагреванием йодметилата в течение 5 мин. до 240°, выход 54,5%. 2,6-*бис*-(4-бутоксистирил)-пиридин, выход 12,4%, т. пл. 168°, получают из **I** и **III** в среде $(CH_3CO)_2$ с $CH_3COONa$; из маточных р-ров выделен 2-метил-6-(4-бутоксистирил)-пиридин, выход 18,7%, т. пл. 85° (из сп.). Йодметилат 2,6-*бис*-(3,4,5-триметоксистирил)-пиридина, выход 61%, т. пл. 241° (разл.), получен при кипячении 2 часа йодметилата **I** с **II** в $CH_3OH$ с пиперидином; гидрирование в $CH_3OH$ над $PtO_2$ при нормальных условиях приводит к йодгидрату 1-метил-2,6-*бис*-(β-[3,4,5-триметоксифенил]-этил)-пиперидина, выход 42,2%, т. пл. 222—223°; свободное основание, т. пл. 108°, получают действием щелочи на продукт гидрирования (лед. $CH_3COOH$, Pt (из $PtO_2$) *n*-толуолсульфометилата-2,6-*бис*-(3,4,5-триметоксистирил)-пиридина. Последний получен из *n*-толуолсульфометилата **I** и **II** действием пиперидина в спирте, выход 53,9%, т. пл. 233°. *n*-Толуолсульфометилат-2,6-*бис*-(4-бутоксистирил)-пиридина, выход 35%, т. пл. 201°, получен аналогично из **III**; гидрирование в лед. $CH_3COOH$ над Pt (из $PtO_2$) привело к 1-метил-2,6-*бис*-(β-[4-бутоксифенил]-этил)-пиперидину; хлоргидрат, выход 61,1%, т. пл. 138° (из 60%-ного сп.); пикрат, т. пл. 99° (из сп.). 2,6-*бис*-(3,4,5-триметоксистирил)-пиридин дает с бромом в $CCl_4$ при 40° после отфильтрования пербромидов 2,6-*бис*-(α, β-дибром-β-(3,4,5-триметоксифенил)-этил)-пиридин, выход 6,9%, т. пл. 143° (разл.). Из последнего действием KOH в спирте при 60° через 1 час получен 2,6-*бис*-(β-[3,4,5-триметоксифенил]-этинил)-пиридин, выход 78,5%, т. пл. 133°. Взаимодействием **I** (0,05 моля) с литийфенилом (из 0,2 моля Li) в эфире и прибавлением метилового эфира 3,4,5-триметоксибензойной к-ты при 0°, кипячением (2 часа) и хроматографирование продукта на $Al_2O_3$ получен 2-(3,4,5-триметоксифенацил)-6-метилпиридин, т. пл. 73°; пикрат, т. пл. 204°, наряду с 1,3-ди-(6-метил-2-пиридил)-2-(3,4,5-триметоксифенил)-пропанолом-2, т. пл. 118°; дипикрат, т. пл. 189° (разл., из сп.). *n*-Толуолсульфометилат 2,6-дистирилпиридина, выход 68%, т. пл. 226°, получен кипячением 4 часа спирт. р-ра *n*-толуолсульфометилата **I** с бензальдегидом в присутствии пиперидина. 2-стирилпиридин, выход 71,8%, т. пл. 88—89°, получен из йодметилата нагреванием до 240° в течение 3 мин. Йодметилат 2-стирилхинолина, выход 53,5%, т. пл. 223°, синтезирован действием пиперидина на р-ра йодметилата 2-метилхинолина и бензальдегида в спирте (кипячение 3 часа); нагревание (225° 5 мин.) приводят к 2-стирилхинолину, выход 75,4%, т. пл. 99°. 2,6-дистирилпиридин, т. пл. 165—166°, образуется нагреванием йодметилата до 230—240° в течение 3 мин., выход 74,2%. Сообщение V см. РЖХим, 1957, 19195. Jan Kovář

**34394. Реакция между хлорамином и пиридином.** **Брукс, Раднер** (The reaction between chloramine and pyridine. Brooks M. E., Rudner B.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 10, 2339-2340 (англ.)

Показано, что хлорамин с пиридином при ~20° и обычном давлении образует с низким выходом 2-аминопиридин и его хлоргидрат. Р-ция является общей для псевдоароматич. гетероциклов. Даже теобромин и кофеин приводят (с плохим выходом) к 8 (?)-аминопроизводным. Из соединений с одним гетероатомом лучший результат достигнут в случае хинолинов. Хинолин превращается в 2-аминохинолин и его хлоргидрат (1 : 10 в молях) с выходом ~40%. А. Семеновский

**34395. Йодпроизводные 3-оксипиридина. II. Йодирование 3-оксипиколиновой кислоты.** **Боярская-Далиг** (Pochodne jodowe 3-hydroksypirydyny II. Jodowanie kwasu 3-hydroksypirydyno-2-karboksylowego. Bojarska-Dahlig Halina), Roczn. chem., 1956, **30**, № 1, 315—316 (польск.; рез. англ.)

Йодирование 0,02 моля 3-оксипиколиновой к-ты в р-ре 0,03 моля $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ в 86 *мл* воды 0,0795 моля йода в р-ре KJ (0,061 моля в 20,2 *мл* воды) при 100° сопровождается декарбоксилированием и ведет к образованию 2,6-дийод-3-оксипиридину, выход 73,5%, т. пл. 200—201° (из разб. сп.). Сообщение I см. РЖХим, 1954, 37671. J. Wolf

**34396. Фармакологически интересные производные XIII. Этиловый эфир N,N-ди-(β-пиколил)-глицина.** **Вейделек** (Farmakologický zajímavé pyridinové derivaty XIII. Ethylester N,N-di-(β-pikolyl) glycinu. Vejdělek Z. J.), Chem. listy, 1956, **50**, № 4, 674—675 (чеш.)

При прибавлении по каплям 13,1 *г* ди-(β-пиколил)-амина (**I**) к р-ру 6,73 *г* $Na_2S_2O_5$ и 6,9 *г* 30%-ного р-ра $CH_2O$ в 14 *мл* воды образуется (разогревание) ди-(β-пиридилметил)-аминометансульфонат Na (**II**), который осаждают после стояния 24 часа избытком спирта, выход 30%. 6 *г* **II** в 2 *мл* воды реагирует (24 часа) с 4 *г* KCN в миним. кол-ве воды с образованием нитрила N,N-ди-(β-пиридилметил)-глицина (**III**), т. кип. 210—215°/1 *мм*, выход 4,2 *г*. Насыщением сухим HCl р-ра 4,1 *г* **III** в смеси 35 *мл* эфира, 2 *мл* спирта и 15 *мл* $CHCl_3$ при охлаждении льдом получено 4 *г* хлоргидрата иминоэфира N,N-ди-(β-пиридилметил)-глицина (**IV**) (необычайно гигроскопичен). Нагреванием (10 мин.) 3,5 *г* **IV** в 15 *мл* воды упаривают в вакууме досуха и обработкой остатка аммиачным $CHCl_3$ получают 2,2 *г* этилового эфира ди-(β-пиридилметил)-глицина (**V**), т. кип. 168—170°/0,1 *мм*; пикрат т. пл. 202—204° (из ацетона). Кипячением (5 час.) 10 *г* **I** в 120 *мл* $C_6H_6$ с 5,2 *г* $NaNH_2$ получена соответствующая Na-соль. Прибавлением 100 *мл* $C_6H_6$ и отгонкой того же кол-ва $C_6H_6$ удален весь $NH_3$, смесь кипятят 4 часа после прибавления р-ра 8,8 *г* этилового эфира бромуксусной к-ты в 15 *мл* $C_6H_6$. Обычной обработкой получают 2,15 *г* **V** наряду с 2,75 *г* непрореагировавшего **I**. С этиловым эфиром хлоруксусной к-ты р-ция не идет. Полученный **V** не обладает противогистаминным действием и проявляет только незначительную спазмолитич. активность. Сообщение XII см. РЖХим, 1957, 11740. Antonin Emr

**34397. Изучение антитуберкулезных веществ. III. Синтез соединений, родственных гидразиду изоникотиновой кислоты.** **Миятакэ, Итимура, Нагасаки, Ходзи** (抗結核剤の研究.第3報.イソニコチンイソ酸ヒドラチッド類縁化合物の合成．宮武一夫，市村影三， 長崎泉吉， 傍士和彥)，藥學雜誌， Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc., Japan, 1955, **75**, № 9, 1066—1069 (япон.; рез. англ.)

В поисках в-в, обладающих антитуберкулезными свойствами, взаимодействием гидразидов изоникотиновой (**I**), *n*-нитробензойной (**II**), никотиновой (**III**) и пирослизевой (**IV**) к-т с альдегидами (А) и кетонами (К) получены следующие гидразоны (**V**) (указаны исходный гидразид, А или К, выход **V** в %, т. пл. в °С): **I**, циклогексанон, 82, 168—170; 1,2-метил-4-аминопиримидинальдегид-5, 76, 250; **I**, никотиновый альдегид, 76, 237; **I**, β-метилтиопропионовый альдегид, 54, 93—96; **I**, метил-(фурил-2)-кетон (**VI**), 96, 199—201, 5; **I**, фурфурол (**VII**), 86, 214—217; 1, 5-нитрофурфурол, 96, 248 (разл.); **II**, **VI**, 76, 211—213,5; **III**, **VI**, 71, 162—165; **I**, ацетофенон, 75, 173; **IV**, **VII**, 98, 198,5; **IV**, **VI**, т. пл. 173°. Синтезирован также ряд гидразидов бен-

**VIIIa** $R = OC_2H_5$, $R' = NO_2$; **б** $R = OC_2H_5$, $R' = NH_2$; **в** $R = OCH_3$, $R' = NO_2$; **г** $R = OCH_3$, $R' = NH_2$; **д** $R = Cl$, $R' = NO_2$; **е** $R = Cl$, $R' = NH_2$; **ж** $R = OH$, $R' = NH_2$

(R'–C₆H₃(R)–CONHNH₂)

зойных к-т (**VIIIa—ж**) (указано в-во, т. пл. °С): **VIIIa**, 143—143,5; **VIIIб**, 174,5—175,5; **VIIIв**, 207,5;

**VIIIг,** 181—182; **VIIIд,** 147—149; **VIIIе,** 176—176,5; **VIIIж,** 197 (разл.). По антибактериальному действию (АД) **V** — производные **I** равны единице. Особенно сильное АД оказывает **V** (из **I** и **VI**). **VIIIж** также обладает АД; замена группы OH в Cl, $CH_3O$ и $C_2H_5O$ уничтожает АД. Р. Журин

**34398. Синтез изоникотиновой кислоты и ее гидразида, нового химиотерапевтического антитуберкулезного препарата. Муэс-Ороpбия** (Sintesis del ácido isonicotínico y de su hidrazida, el moderno quimioterápico antituberculoso. Muez Ororbia Miguel Angel), Ion, 1955, **15**, № 169, 421—424, 443 (исп.)

Дан обзор известных способов получения изоникотиновой к-ты (**I**) и ее гидразида (**II**). Внесены имеющие промышленный интерес улучшения и изменения в методике приготовления **I** и **II**, исходя из 4-метилпиридина (**III**) и лимонной к-ты (**IV**). 1 моль $KMnO_4$ в 3 *л* воды и 0,5 моля **III** кипятят несколько часов, получают **I**, выход 55%. Р-р 1 *кг* **IV** в 1 *кг* $CH_3OH$ насыщают HCl, при охлаждении выпадает метиловый эфир **IV**, выход 80%. Р-р 130 *г* метилового эфира **IV** в водн. р-ре $NH_3$ (*d* 0,88) нагревают (15—30 мин. 130°), выливают в воду, выпадает цитразиновая к-та (**V**), выход 19%. 0,5 моля **IV** и 1,5 моля мочевины нагревают (155°), охлаждают, растворяют в воде, добавляют 100 *г* NaOH, кипятят, при подкислении фильтрата HCl выпадает **V**, выход 31%. 100 *г* **V** и 300 *г* $POCl_3$ нагревают (автоклав, 6 час., 190°), охлаждают, растворяют в кипящей воде, выпадает 2,6-дихлоризоникотиновая к-та (**VI**), выход 64%, 50 *г* **VI** в 2 *л* 0,4 *M* NaOH и 50 *г* скелетного Ni нагревают (50°, $H_2$ 4 *ат*, 16 час.), нейтрализуют HCl, фильтрат упаривают в вакууме до небольшого объема, pH доводят до 3—4, при охлаждении выпадает **I**, выход 70%. Смесь 20 *г* **I**, 1 *л* $CH_3OH$ и 5 *мл* конц. $H_2SO_4$ кипятят (4 часа), охлаждают, нейтрализуют $Na_2CO_3$, отгоняют $CH_3OH$, эфиром экстрагируют метиловый эфир **I**, который кипятят 6 час. со спирт. р-ром $N_2H_4$ (из 25 *г* сульфата $N_2H_4$ и 16 *г* NaOH в 250 *мл* 80%-ного сп.), получают **II**, выход 74%. С. Завьялов

**34399. Новый синтетический анальгетик. Вейлард, Ораховатс, Салливан, Пердью, Хит, Пфистер** (A new synthetic analgesic. Weijlard John, Orahovats Peter D., Sullivan Alan P., Jr, Purdue George, Heath Frederick K., Pfister Karl, 3 rd), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 10, 2342—2343 (англ.)

Взаимодействием хлоргидрата *n*-аминофенетилхлорида с этиловым эфиром 4-фенилизонипекотиновой к-ты в спирте в присутствии $NaHCO_3$ получен этиловый эфир 1-(4-аминофенетил)-4-фенилизонипекотиновой к-ты («анилеридин») (**I**), т. пл. 83°; очищен через

$NH_2$—$C_6H_4$—$CH_2CH_2$—N⟨ ⟩(C$_6$H$_5$)(COOC$_2$H$_5$) I

дихлоргидрат, т. пл. 280—287° (из $CH_3OH$), p*K* в водн. спирте 3,7 и 7,5; исследован УФ-спектр. Обработкой **I** смесью $(CH_3COO)_2O$ с $CH_3COOH$ при 90—100° и переводом продукта р-ции в соль получен монохлоргидрат его N-ацетильного производного (**II**), т. пл. 264—265°. **I** — анальгетик с высокой активностью и сравнительно незначительными побочными р-циями: депрессия общая и депрессия дыхания значительно меньшие, чем вызываемые морфином (**III**) и близки к действию меперидина (**IV**). При испытании на животных **I** по активности оказался близким **III** и в несколько раз активнее **IV**, не вызывает тошноты, рвоты или запора. Токсичность **I** при подкожном введении и per os близка токсичности **IV**, но превышает ее при введении **I** внутривенно. **II** по анальгетич. действию близок к **I**. В клинич. испытаниях **I** почти в 2 раза активнее **IV**. Рассмотрен вопрос о влиянии характера заместителя при атоме азота на физиологич. активность. А. Семеновский

**34400. Производные пиридина, родственные 4-амино-N-(2-диэтиламиноэтил)-бензамиду (пронестилу). Йейл, Бернстейн** (Pyridine derivatives related to 4-amino-N-(2-diethylaminoethyl)-benzamide (pronestyl). Yale Harry L., Bernstein Jack), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 19, 5101—5102 (англ.)

Синтезированы амиды изоникотиновой к-ты 4-$RCOC_5H_4N$, где $R = NHCH_2CH_2N(CH_3)_2$ (**Iа**); $R = NHCH_2CH_2N(C_2H_5)_2$ (**Iб**); $R = NH(CH_2)_3N(C_2H_5)_2$ (**Iв**); $R = N(CH_3)CH_2CH_2N(C_2H_5)_2$ (**Iг**), а также 2-(диэтиламино)-этиламид хинолинкарбоновой-4 к-ты (**II**). Фармакологически наиболее активным и наименее токсичным является **Iб**. Т-ры плавления хлоргидратов **Iб** и **Iв** не соответствуют описанным ранее (Linnell W. H., Vyas A. F., Quart. J. Pharm. Pharmacol., 1947, **20**, 119;Bucki J. и др., Helv. Chim. Acta, 1947, **30**, 507). Из смеси 8,7 моля метилового эфира изоникотиновой к-ты (**III** к-та) и 17,6 моля 2-диэтиламиноэтиламина (**IV**) отгоняют (5 час.) с колонкой 490 *мл* $CH_3OH$ по мере его образования. Перегонкой получают **Iб**, выход 96%, т. кип. 173—173,5°/0,2 *мм*, $n^{24}D$ 1,5273 (метод А). К 0,075 моля хлоргидрата хлорангидрида **III** в 40 *мл* абс. $C_6H_6$ прибавляют при ~0° 0,08 моля **IV** в 40 *мл* $C_6H_6$, отделяют смолистую массу, смесь кипятят 2 часа и обработкой р-ром NaOH выделяют **Iб**, выход 53% (метод Б); монохлоргидрат (из 22 *г* **Iб** в 200 *мл* $CH_3COC_2H_5$ и 22 *мл* 4,5 н. эфирного HCl; нагревание до растворения осадка), выход 78%, т. пл. 110—111°; дихлоргидрат (из 11 *г* **Iб** в 50 *мл* абс. эфира и 25 *мл* 4,5 н. эфирного HCl), выход 74% , т. пл. 194—196°. Аналогично получены (перечисляются в-во, метод, выход в %, т. кип. в °С/*мм*; дихлоргидрат, выход в % и т. пл. в °С): **Iа**, А, 81, 150—155/0,3 (т. пл. 104,5—106° (из бзл)), 48, 235—239; **Iв**, А, 87, 171—175/0,2, 62, 149—152; **Iг**, Б (по А выделена только **III**), 34, 174—176/0,2, 50, 118—120; **II**, А, 85, 198—200/0,3, 66, 221—223. Б. Дубинин

**34401. Некоторые гетероциклические структуры — производные аценафтена. Эдвардс, Петров** (Some heterocyclic structures derived from acenaphthene. Edwards W. G. H., Petrow V.), J. Chem. Soc., 1954, Aug., 2853—2860 (англ.)

Изучено превращение изомерных аминоаценафтенов в некоторые производные аценафтенопиридина, -хинолина и -изохинолина. К р-ру NaOCl (из 3,7 *г* NaOH в 10 *мл* воды) прибавляют 0,7 *г* NaOH, смесь прибавляют к р-ру 15 *г* 3-ацетилаценафтена (**I**) (см. Fieser, Hershberg, J. Amer. Chem. Soc., 1939, **61**, 1272) в 40 *мл* $CH_3OH$ при 60° за 20 мин., нагревают 30 мин. при 70°, отгоняют $CH_3OH$, подкисляют, получают 1-аценафтойную к-ту (**II**), выход 1,5 *г*, т. пл. 243°; метиловый эфир, т. пл. 81°; гидразид (**III**), т. пл. 178°. Р-р 0,5 *г* **III** в 7 *мл* теплого диоксана обрабатывают 13 *мл* 2 н. HCl и 12 *г* льда, к смеси прибавляют за 30 мин. р-р 0,2 *г* $NaNO_2$ в воде, осадок отделяют, обрабатывают 25 *мл* 2 н. HCl 10 мин. при 100°, получают *симм*-ди-(1-аценафтенил)-мочевину (**IV**), т. пл. 280° (из $C_6H_5NO_2$). Р-р 1,0 *г* хлорангидрида **II** в 25 *мл* сухого ацетона обрабатывают при 10° р-ром 1,3 *г* $NaN_3$ в 6 *мл* воды, через 30 мин. разбавляют 35 *мл* ледяной воды, получают азид **II**, выход 0,85 *г*, т. пл. 104° (из водн. ацетона). 0,65 *г* азида **II** в 6,5 *мл* $C_6H_6$ кипятят 3 часа, прибавляют 5 *мл* конц. HCl, кипятят 1,5 часа, прибавляют 100 *мл* воды; после обычной обработки из водн. слоя выделяют 0,5 *г* 1-аминоаценафтена (**V**), а из бензольного слоя — **IV**, 1,0 *г* оксима 1-ацетилаценафтена (**VI** — кетон) (т. пл. 149—150°) в 35 *мл* сухого эфира обрабатывают 1,5 *г* $PCl_5$, отгоняют эфир, остаток обрабатывают льдом, получают 1-ацетамидоаценафтен

(**VII**), выход 0,4 *г*, т. пл. 191—192° (из 50%-ного сп.). К сплаву 20 *г* **VI** и 100 *г* $CCl_3COOH$ при 60° постепенно прибавляют 10 *г* $NaN_3$, нагревают 1 час при 65°, прибавляют 150 *мл* воды (порциями), осадок фильтруют и промывают 50%-ным спиртом. Получают **VII**, выход 18 *г*. Смесь 18 *г* **VII**, 500 *мл* спирта и 25 *мл* конц. HCl кипятят 12 час., отгоняют спирт, после обычной обработки получают **V**, выход 11,0 *г*, т. пл. 82° (из бзн.). Смесь 3,5 *г* *о*-$ClC_6H_4COOH$, 15 *мл* *н*-$C_5H_{11}OH$ и 2,75 *г* $K_2CO_3$ кипятят 1 мин., прибавляют 3,4 *г* **V** и 0,2 *г* Cu-бронзы, кипятят 4 часа, после обычной обработки получают N-1'-аценафтенилантраниловую к-ту (**VIII**), выход 2,65 *г*, т. пл. 241° (из сп.). Смесь 3,0 *г* **VIII** и 25 *мл* $POCl_3$ кипятят 1 час, прибавляют 250 *мл* $CHCl_3$, р-р обрабатывают смесью льда и $NH_3$, после обычной обработки получают хлористый 1-(аценафтено-[1',2'-2,3]-хинолил-4)-4-хлораценафтено-[1',2'-2,3]-хинолиний (**IX**), выход 1,0 *г*, т. пл. 192° (из сп.). Смесь 1,0 *г* **IX** и 2,0 *г* Zn-пыли перегоняют при 15 *мм*; р-р дистиллата в $C_6H_6$ хроматографируют на $Al_2O_3$, выделяют 4 *мг* аценафтено-[1'2'-2,3]-хинолина, т. пл. 153° (из бзл. или сп.). 4,7 *г* 3-аминоаценафтена в 50 *мл* сухого пиридина обрабатывают 5,4 *г* *п*-$CH_3C_6H_4SO_2Cl$ при ~0°, через 16 час. обрабатывают льдом + 50 *мл* конц. HCl, получают 3-*п*-толуолсульфонамидоаценафтен (**X**). 4,6 *г* **X** в 30 *мл* $CH_3COOH$ при 0—10° обрабатывают 14 *мл* конц. $HNO_3$, через 1 час получают 2-нитро-3-*п*-толуолсульфонамидоаценафтен, выход 1,8 *г*, т. пл. 180° (из сп.). 9,0 *г* 2-нитро-3-аминоаценафтена в 90 *мл* лед. $CH_3COOH$ + + 45 *мл* конц. $H_2SO_4$ при ~20° обрабатывают 9,0 *г* $NaNO_2$, через 1 час смесь прибавляют за 30 мин. к нагретой до 60° смеси 18 *г* $CH_2O$ и 350 *мл* $CH_3OH$, разбавляют 1 *л* воды, фильтруют и извлекают спиртом. Спирт. р-р упаривают, получают 2-нитроаценафтен (**XI**), выход 5,3 *г*, т. пл. 129° (из сп.). 10 *г* **XI** в 200 *мл* этилацетата гидрируют над 1 *г* $PtO_2$ при 20° и 2 *ат*, катализатор фильтруют, р-р упаривают, остаток в 25 *мл* $C_6H_6$ хроматографируют на $Al_2O_3$, выделяют 7,5 *г* 2-аминоаценафтена (**XII**), т. пл. 87° (из бзл. осажден бзн.). Смесь 10 *г* $CNCH_2CH(OC_2H_5)_2$, 6 *г* $HCOOC_2H_5$, 3,0 *г* Na и 25 *мл* эфира выдерживают 16 час. при ~20°, прибавляют 20 *мл* ледяной воды; водн. слой прибавляют по каплям к смеси 5 *г* **XII** и 300 *мл* 2%-ной HCl, осадок обрабатывают смесью ацетона и $CH_3OH$ (1 : 1) и перекристаллизовывают из спирта, получают 3-(2'-аценафтенилимино)-2-цианопропаналь (**XIII**), выход 2,0 *г*, т. пл. 209°. К р-ру 0,3 **XIII** в 1,0 *мл* $H_3PO_4$ прибавляют 2,5 *г* $P_2O_5$, через 1 час обрабатывают льдом и $NH_3$, получают амид пиридо-(2',3'-2,3)-аценафтенкарбоновой к-ты (**XIV** — к-та), выход 0,1 *г*, т. пл. 257° (из сп.). 0,5 *г* **XIII** прибавляют к 10 *мл* конц. $H_2SO_4$, нагревают 1 час при 100°, обрабатывают льдом, подщелачивают р-ром $NH_3$, фильтруют, нейтрализуют, выделяют **XIV**, выход 0,25 *г*; метиловый эфир, т. пл. 170° (из $CH_3OH$); этиловый эфир, т. пл. 126° (из сп.). 5 *г* α, β-дибром-β-формилакриловой к-ты порциями прибавляют к смеси 5 *г* $NaNO_2$, 5 *мл* воды и 7 *мл* спирта, нагревают до 50°, по окончании выделения газа быстро охлаждают до —20°, осадок фильтруют, промывают 50%-ным спиртом при ~0°, растворяют в 20 *мл* воды; р-р прибавляют по каплям к смеси 3,0 *г* **XII** и 200 *мл* 1,5%-ной HCl, осадок перекристаллизовывают из спирта и 60%-ной $CH_3COOH$, получают 3-(2'-аценафтенилимино)-2-нитропропаналь (**XV**), выход 0,4 *г*, т. пл. 218°. Смесь 0,1 *г* **XIII** и 2 *мл* HCOOH кипятят 10 час., выливают в смесь льда и $NH_3$, получают 5'-цианопиридо(2',3'-2,3)-аценафтен, выход 0,15 *г*, т. пл. 201° (из разб. сп.). Смесь 0,75 *г* **XV** и 6 *мл* HCOOH кипятят 17 час., получают 5'-нитропиридо-(2',3'-2,3)-аценафтен, т. пл. 191° (из этилацетата). Смесь 1,7 *г* **XII**, 1,6 *г* *о*-$ClC_6H_5COOH$, 1,5 *г* $K_2CO_3$, 10 *мл* циклогексанола и 0,1 *г* Cu-бронзы кипятят 3 часа, р-ритель отгоняют с паром, после обычной обработки получают N-2'-аценафтенилантраниловую к-ту (**XVI**), выход 0,75 *г*. Р-р 0,75 *г* **XVI** в 10 *мл* спирта насыщают HCl (газом), кипятят 1 час, охлаждают, фильтруют, осадок кипятят с спирт. NaOH, получают 1,4-дигидро-4-оксоаценафтено-(2',3'-2,3)-хинолин (**XVII**), выход 0,25 *г*, т. пл. 310° (из сп.). Смесь 0,2 *г* **XVII** и 1 *мл* $POCl_3$ кипятят 1 час, получают 4-хлораценафтено-(2',3'-2,3)-хинолин (**XVIII**), выход 0,15 *г*, т. пл. 171°. Смесь 0,2 *г* **XVIII**, 10 *г* 4%-ной Na(Hg), 20 *мл* спирта и 10 *мл* воды кипятят 2 часа, отделяют Hg, отгоняют спирт в вакууме, остаток извлекают $C_6H_6$, экстракт очищают $Al_2O_3$, упаривают досуха, получают аценафтено(2',3'-2,3)-хинолин, выход 0,09 *г*, т. пл. 188° (из разб. сп.). Смесь 1,75 *г* 2-(2-оксоциклогексилметиленамино)-аценафтена (т. пл. 229° (из сп.)) и 15 *мл* HCOOH кипятят 24 часа, отгоняют HCOOH в вакууме, остаток обрабатывают 10 *г* льда и 5 *мл* конц. $NH_3$, осадок очищают через пикрат, получают 5,6,7,8-тетрагидроаценафтено-(2',3'-3,4)-изохинолин, т. пл. 162° (из водн. сп.). Смесь 5,5 *г* 3-(2'-оксоциклогексилметиленамино)-аценафтена, 3,4 *г* хлоргидрата 3-аминоаценафтена (**XIX** — основание), 2,6 *г* $ZnCl_2$ и 100 *мл* абс. спирта кипятят 28 час., охлаждают, фильтруют, остаток нагревают 10 мин. с избытком 2 н. NaOH, охлаждают, фильтруют, получают 5,6,7,8-тетрагидроаценафтено-(2',3'-2,3)-хинолин, выход 2,7 *г*, т. пл. 136° (из сп.). Аналогично **XVI** синтезируют N-3'-аценафтенилантраниловую к-ту (**XX**), выход 36%, т. пл. 234°. Смесь 7,65 *г* **XX** и 50 *мл* $POCl_3$ кипятят 1 час, охлаждают, прибавляют 250 *мл* $CHCl_3$, после обычной обработки получают 4-хлораценафтено-(3',2'-2,3)-хинолин (**XXI**), выход 5,5 *г*, т. пл. 183° (из сп.). 4,1 *г* **XXI** восстанавливают аналогично **XVIII** (16 час. кипячения), получают аценафтено-(3',2'-2,3)-хинолин, выход 2,15 *г*, т. пл. 161° (из сп.); пикрат, т. пл. 268° (из сп.). К 10,2 *г* **XIX** при 130° прибавляют 8,9 *г* $CH_2J_2$, нагревают медленно до 135°, затем за 15 мин. нагревают баню до 170°, охлаждают, извлекают 350 *мл* спирта + + 1,0 *г* KOH при кипении, р-р разбавляют 400 *мл* воды, осадок (80 *г*) перекристаллизовывают из пиридина, получают диаценафтено-(3',2'-2,3) (2'',3''-5,6)-пиридин, выход 2,4 *г*, т. пл. 298° (разл.). А. Гуревич

**34402. Новые производные 2-метил-4-оксихинолина.** **Гюльбудагян Л. В.** *(2-Մեթիլ-4-օքսիխինոլինի նոր ածանցյալներ։ Գյուլբուդաղյան Լ. Վ.),* Науч. тр. Ереванск. ун-та, 1956, **53**, 57—64 (арм.; рез. русс.)

Из этилового эфира α-(γ-хлоркротил)-ацетоуксусной к-ты и $RC_6H_4NH_2$ (**I**) синтезированы эфиры α-(γ-хлоркротил)-β-(ариламино)-кротоновых к-т (**II**), циклизацией которых получены производные 2-метил-4-оксихинолина. 0,3 моля анилина, 0,3 моля **I**, 60 *мл* $C_6H_6$ и 1 *мл* лед. $CH_3COOH$ нагревались (60°) до прекращения выделения воды. После отгонки $C_6H_6$ и примесей до 160°/10 *мм*; в остатке этиловый эфир **II** (арил-фенил) (**IIa**); **IIa** вливался при перемешивании в кипящий дифениловый эфир и нагревался еще 10 мин.; по охлаждении добавлялся бензин (до 80°), смесь перемешивалась 10 мин., отфильтровывалась и осадок промывался 50 *мл* бензина. Получен 2-метил-3-(γ-хлоркротил)-4-оксихинолин (**III**), выход 63,5%, т. пл. 271—272° (из сп.). 6 *г* **III** и 45 *г* 84%-ной $H_2SO_4$ оставляли на 24 часа, нагревали (30 мин, 60°) в токе $N_2$ и после прекращения выделения HCl выливали на 200 *г* льда; р-р после нейтр-ции NaOH и насыщения $CH_3COONa$ получен 1-(2-метил-4-оксихинолил-3)-бутанон-3 выход 56,3%, т. пл. 243° (из сп.); семикарбазон, т. пл. 280—281° (из сп.). К 2,5 *г* **III** в 25 *мл* лед. $CH_3COOH$ при 60° добавляли 1,6 *г* $Br_2$, смесь перемешивали, 30 мин. и выливали в 300 *мл* воды; получено бромпроизводное **III**, т. пл. 251° (из ацетона + сп.). Аналогично **IIa** из 0,2 моля **I** и 0,2 моля *п*-толуидина, *о*-толуидина или *п*-анизидина синтезированы соответственно **II**

(арил = *n*-толил) (**IIб**), выход 97%, т. пл. 70° (из сп.), **II** (арил = *о*-толил) (**IIв**) и **II** (арил = *n*-метоксифенил) (**IIг**), т. пл. 53°; из 0,16 моля **I** и 0,15 моля *n*-фенетидина получен **II** (арил = *n*-этоксифенил) (**IIд**). Аналогично **III** получены из **IIб** 2,6-диметил-3-(γ-хлоркротил)-4-оксихинолин, выход 97,2%, т. пл. 298° (из сп.), из **IIв** 2,8-диметил-3-(γ-хлоркротил)-4-оксихинолин, выход 80,5%, т. пл. 260° (из сп.), из **IIг** 2-метил-3-(γ-хлоркротил)-4-окси-6-метоксихинолин, выход 87%, т. пл. 282° (из сп.), и из **IIд** 2-метил-3-(γ-хлоркротил)-4-окси-6-этоксихинолин, выход 83%, т. пл. 258° (из сп.).

Л. Нахапетян

**34403. Изучение хинолиндегидрогеназы: синтез 2,8-диоксихинолина и N-метил-8-оксихинолона-2. К у б о т а, О х а д з а м а, И с и и** (Chinolin 脱水素酵素に關する研究. 2.8-Dioxychinolin 及び N-Methyl-8-oxy-2-chinolon の合成について. 久保田幸雄, 大峡正, 石井康之), 日大醫學雜誌, Нитидай игаку дзасси, Nihon Univ. Med. J., 1955, **14**, № 7, 33—36 (япон.; рез. англ.)

Синтезированы 2,8-диоксихинолин (**I**) и N-метил-8-оксихинолон-2. Для получения воспроизводимых результатов изменен метод нагревания в синтезе **I** по Диаманту, выход **I** 50%. В схеме синтеза **I** по Деккеру применена очистка хроматографированием, что позволило получить очень чистый продукт. Р. Журин

**34404. Синтез N-арил-β-аминокислот и их превращение в соответствующие хинолоны. П у р е н а с, Б а л т р у ш и с** (N-aril-β-amino rūgščių sintezė ir jų virtimas į atitinkamus chinolonus. P u r ė n a s A., B a l t r u š i s R.), Kauno politechn. inst. darbai, Тр. Каунасск. политехн. ин-та, 1955, **3**, 17—22 (лит.; рез. русс.)

Действием метилового эфира акриловой к-ты (**I**) на N-метиланилин (**II**) в присутствии в качестве катализатора небольших кол-в лед. $CH_3COOH$ получен метиловый эфир N-фенил-N-метил-β-аминопропионовой к-ты (**III**, к-та **IV**), омылением которого приготовлена **IV**. Аналогично **III** из дифениламина (**V**) и акрилнитрила (**VI**) получен N,N-дифенил-β-аминопропионитрил (**VII**), омыленный далее в N,N-дифенил-β-аминопропионовую к-ту (**VIII**). **IV** циклизуется под влиянием $H_2SO_4$ или $P_2O_5$ до 4-кето-N-метил-1,2,3,4-тетрагидрохинолина (**IX**). **VIII** зациклизуется под действием $P_2O_5$ в 4-кето-N-фенил-1,2,3,4-тетрагидрохинолин (**X**). α-Аминопиридин не реагирует с **I** и **VI** в присутствии лед. $CH_3COOH$, $(CH_3CO)_2O$, $CuCl_2$ или $(CH_3COO)_2Cu$. 53,5 *г* **II**, 47,3 *г* **I** и 2,5 *г* лед. $CH_3COOH$ нагревают 16 час. при 150—160°, разгонкой выделяют 70,1 *г* **III**, т. кип. 121—125°/2,5 *мм*; 150—153°/18 *мм*, т. пл. 24—25°; хлоргидрат, т. пл. 50,1—50,4° (из сп.-эф.). 5 *г* **III**, 15 *мл* HCl (*d* 1,18) и 30 *мл* воды нагревают на водяной бане 1,5 часа, упаривают в вакууме, получают 4,7 *г* **IV**·HCl, т. пл. 134,5—135,5° (из сп.-эф.). Р-р 5 *г* **IV**·HCl в миним. кол-ве воды встряхивают при 0—3° с 60 *мл* эфира, подщелачивают, упаривают, получают 2,8 *г* **IV**, т. пл. 82—82,5° (из сп.). 5 *г* **IV** нагревают с 90%-ной $H_2SO_4$ на водяной бане (3—4 часа), выливают на лед, извлекают эфиром, получают 0,09 *г* **IX**, т. кип. 180—187°/3 *мм*, т. пл. 56,2—57,2° (из сп.). 5 *г* **IV**, 7 *г* $P_2O_5$ в 60 *мл* ксилола кипятят 2 часа, получают 2,1 *г* **IX**. 40 *г* **V**, 39 *г* **VI** и 5 *г* лед. $CH_3COOH$ нагревают 52 часа при 120—125°, разгонкой выделяют 10,8 *г* **VII**, т. кип. 197—204°/2,5 *мм*, т. пл. 40,2—40,8° (из бзл.). 10 *г* **VII**, 20 *г* KOH, 150 *мл* воды и 100 *мл* спирта кипятят 3—4 часа, получают 9,2 *г* **VIII**, т. пл. 111—112° (из сп.). Из **VIII** аналогично **IX** с $P_2O_5$ получают **X**, т. пл. 84—84,6° (из сп.). Л. Яновская

**34405. 6-этоксихинолинкарбоновая-4 кислота и некоторые производные. Б а р к о в и ч** (6-etoksikinolin-4-karbonska kiselina i neki derivati. B a r k o v i ć D r a g u t i n), Acta pharmac. jugosl., 1955, **5**, № 4, 189—193 (сербо-хорв.; рез. англ.)

Окислением 0,1 моля этилгидрокупреина в 70 *мл* конц. $H_2SO_4$ и 630 *мл* воды 45 *г* $CrO_3$ в 50 *мл* воды (добавление 30 мин. и кипячением 2 часа) в присутствии 4,5 *г* $MnO_2$ получена 6-этоксихинолинкарбоновая-4 к-та (**I**) с выходом 69,7%, выделена разбавлением реакционной смеси 800 *мл* кипящей воды, добавкой конц. $NH_4OH$, кипячением 1 час, подкислением фильтрата конц. $CH_3COOH$ и охлаждением, т. пл. **I** 295—296° (разл.); Na-соль, белые кристаллы; метиловый эфир **I** (кипячением 8 час. **I**, $CH_3OH$ и конц. $H_2SO_4$), выход 93%, т. пл. 62—63° (из бзн.); гидразид **I** (**II**), выход 94%, т. пл. 179° (разл.; из $CHCl_3$ или $CH_3OH$). 0,01 моля **II** в 50 *мл* этанола + 50 *мл* 5%-ной $CH_3COOH$ и 0,03 моля циклогексанона кипятят 30 мин., разбавляют 100 *мл* воды, охлаждают, получают 1-(6-этоксихинолиноил-4)-2-циклогексилиденгидразин, выход 95%, т. пл. 200—202° (разл.; из сп.). Л. Яновская

**34406. Исследования в области бимолекулярных алкилиденариламинов. IV. Строение продукта бромирования диацетильного производного *транс*-2-метил-4-анилино-1,2,3,4-тетрагидрохинолина. З а л у к а е в Л.**, Latv. PSP Zinàtnu akad. vēstis, Изв. АН ЛатвССР, 1956, № 4, 113—118 (рез. лат.)

В продолжение прежних исследований изучено превращение монобромпроизводного диацетильного производного «основания Экштейна» (**I**) (см. Изв. АН Латв. ССР, 1951, **1**, 131; **3**, 469, **5**, 747) в 6-бромхинальдин (**II**) при нагревании с 50%-ной $H_2SO_4$; образование **II** подтверждает, по мнению автора, что «основанию Экштейна» должно быть приписано строение *транс*-2-метил-4-анилино- 1, 2, 3, 4-тетрагидрохинолина (**III**) (см. ссылку выше). Смесь 11,5 *г* **III** и 35 *мл* $(CH_3CO)_2O$ выдерживают 16 час. при ~20°, кипятят 2 часа и выливают в воду; получают диацетильное производное **III** (**IV**), выход 68%, т. пл. 187—188° (из сп.). К р-ру 12,8 *г* **IV** в 40 *мл* лед. $CH_3COOH$ прибавляют 30 *мл* бромирующей смеси (из 10 *мл* $Br_2$ и 100 *мл* $CH_3COOH$) оставляют на 1,5 часа при ~20°, осадок обрабатывают 10%-ным р-ром NaOH, растворяют в небольшом кол-ве спирта, р-р обесцвечивают водн. р-ром NaOH и сильно разбавляют водой; получают **I**, выход 6,5 *г*, т. пл. 156° (из сп.). Р-р 5,5 *г* **I** в 50 *мл* 50%-ной $H_2SO_4$ кипятят 2 часа, подщелачивают, перегоняют с паром и экстрагируют эфиром; остаток после отгонки эфира кипятят 30 мин. с $(CH_3CO)_2O$, обрабатывают водой, декантируют, остаток обрабатывают разб. HCl и эфиром, водн. слой подщелачивают и оставляют на 12 час.; осадок снова растворяют в разб. HCl и подщелачивают; получают **II**, т. пл. 100—101°; строение **II** подтверждено смешанной пробой с синтетич. образцом. А. Травин

**34407. 2-ацилстиролы из 3,4-дигидроизохинолинов. Г е н с л е р, Х и л и, О н щ у с, Б л у м** (2-acylstyrenes from 3,4-dihydroisoquinolines. G e n s l e r W a l t e r J., H e a l y E d w a r d M., O n s h u u s I n g e r, B l u h m A a r o n L.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 8, 1713—1716 (англ.)

В продолжение более ранней работы (J. Amer. Chem. Soc., 1951, **73**, 5555) изучалось расщепление замещ. 3,4-дигидроизохинолинов (ф-ла А) под действием водн. р-ра щелочи и диметилсульфата (**I**) с образованием замещ. производных стирола (ф-ла Б). В р-цию на 1 моль соединения А вводилось 5—10 молей **I** и 10—20%-ный избыток водн. р-ра NaOH; смесь нагревалась 3 часа, эфирн. р-р продукта р-ции промывался 1—5%-ной HCl и продукт Б выделялся обычным путем. Таким образом получены Б (перечисляются выход в % и другие константы): (**II**) 69, т. пл. 50—51°; (**III**). 70, т. кип. 96—100°/3 *мм*, $n^{20}D$ 1,5615, 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФ), т. пл. 161—163°; (**IV**) 49, т. пл. 77—78°, семикарбазон т. пл. 194—195° (из сп.); (**V**) 54, т. кип. 159—161°/2,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,6182; (**VI**) 70, т. пл.

66—67° (из лигр.); (**VII**), 55, т. кип. 162—164°/2,5 *мм*, $n^{25}D$ 1,6180, ДНФ, т. пл. 137—137,5° (из сп.); (**VIII**), 90, масло, ДНФ т. пл. 165—167°; (**IX**) (к-та), 41, т. пл. 227—228°. Аналогичным образом из котарнина был получен 2-формил-3-метокси-4,5-метилендиоксистирол (котарнон); т. пл. 66—67°; оксим, т. пл. 121—122°. Для подтверждения строения **V** и **VI** окислялось эквивалентным кол-вом $KMnO_4$ в ацетоне; из 1,09 *г* **V** получено 0,4 *г* *о*-бензоилбензойной к-ты, а из **VI** 2-бензоил-4,5-диметоксибензойная к-та, выход 37%. **V** и **VI** легко полимеризуются. Возможно, что соединения **VIII** *Б* и **IX** *Б* (к-та) не индивидуальны, так как могут существовать в *цис-* и *транс*-формах.

Z, Z, Y, N, X, *А* → CH=CHY, COX, *Б*

**II** X = Y = H, *Z* = $CH_3O$; **III** X = $CH_3$, Y = *Z* = H; **IV** X = $CH_3$, Y = H, *Z* = $CH_3O$; **V** X = $C_6H_5$, Y = *Z* = H; **VI** X = $C_6H_5$; Y = H, *Z* = $CH_3O$; **VII** X = $C_6H_5CH_2$, Y = *Z* = H; **VIII** X = $C_6H_5$, Y = $CH_3$, *Z* = H; **IX** X = $C_6H_5$, Y = $COOCH_3$, *Z* = $CH_3O$

Окисление **II** (0,26 ммоля) водно-спирт. р-ром 1,8 ммоля $AgNO_3$ в присутствии KOH приводит к 2-карбокси-4,5-диметоксистиролу (0,052 *г*). При каталитич. гидрировании **IV** над Pt/C поглощаются 3 *экв* $H_2$ и образуется 1,2-диэтил-4,5-диметоксибензол. Окислением **IV** (2,4 ммоля) бромной щелочью (14 ммолей $Br_2$ в 10 *мл* 3 н. NaOH) при 75—80° в течение 1,5 часа получено 0,09 *г* 4,5-диметоксифталевой к-ты, т. пл. 179—180°. Описан синтез **IX** *А* путем циклизации метилового эфира α-бензамидо-3,4-диметоксигидрокоричной к-ты с помощью $POCl_3$.

А. Семеновский

**34408. Развитие реакции Дильса — Ризе. Хантресс, Борнстейн, Хирон** (An extension of the Diels — Reese reaction. Huntress Ernest H., Bornstein, Joseph, Hearon William M.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 10, 2225—2228 (англ.)

В развитие работы Дильса и Ризе (Diels O., Reese J., Liebigs Ann. Chem., 1934, **511**, 168) по конденсации диметилового эфира ацетилендикарбоновой к-ты (**I**) с гидразобензолом изучались конденсации **I** с 4,4′-диметил-(**II**), 4,4′-дихлор-(**III**), 4- ацетоксигидразобензолом (**IV**) и превращения полученных аддуктов. Кипячением 0,038 моля **I** с 0,031 моля **II** в 20 *мл* $CH_3OH$ в течение 90 мин. получен аддукт, выход 66%, т. пл. 138—140°. Аналогично, из 0,02 моля **I** и 0,02 моля **III** в 8 *мл* $CH_3OH$ получен аддукт, выход 77%, т. пл. 135,5—136° (из $CH_3OH$). Из 0,26 моля **I** и 0,25 моля **IV** в 60 *мл* $CH_3OH$ получен аддукт (**V**), выход 83%, т. пл. 164—165° (из $CH_3OH$). Аддукт, изомерный **V**, который мог образоваться из-за несимметричности **IV**, не обнаружен. Кипячением 0,28 моля аддукта из **I** и **II** с 20 *мл* α-пиколина (**VI**) получен 2-окси-3-(*п*-толуино)-4-карбометокси-6-метилхинолин (**VII**), выход 61%, т. пл. 237—238° (лед. из $CH_3COOH$ (**VIII**)). Кипячение 0,0124 моля **VII** с 0,009 моля KOH в 50 *мл* 50%-ного спирта (2 часа) привело к 2-окси-3-(*п*-толуино)-4-карбокси-6-метилхинолину (**IX**), выход 91%, разлагается при 229° (из **VIII**). Осторожным нагреванием 0,0114 моля **IX** с 35 *мл* HCl (к-ты) и 35 *мл* **VIII** (4 часа) получен 2,3-диокси-6-метилхинолин, выход 96%, т. пл. 228—229° (из водн. $CH_3OH$). Кипячение аддукта **I** с **II** в ксилоле приводит также к **VII**, но не дает диметилового эфира 5-метилиндол-дикарбоновой-2,3 к-ты, которого можно ожидать по Дильсу и Ризе. Кипячением 0,03 моля аддукта из **I** и **III** с 36 *мл* **VI** (70 мин.) получен 2-окси-3-(*п*-хлоранилино)-4-карбометокси-6-хлорхинолин (**X**), выход 73%, т. пл. 284—285° (из водн. сп.). Нагревание 3,9 ммоля **X** с 0,023 моля KOH в 5 *мл* спирта и 10 *мл* $H_2O$ (2 часа) привело к 2-окси-3-(*п*-хлоранилино)-4-карбокси-6-хлорхинолину (**XI**), выход 82%, т. пл. 321—322° (из **VIII**). Кипячением 3,7 ммоля **XI** с 16 *мл* HJ (*d* 1,7) и 10 *мл* **VIII** (3 часа) получен 2,3-диокси-6-хлорхинолин, выход 95%, т. пл. 303—304° (из абс. сп.), дает красное окрашивание с р-ром $FeCl_3$. Кипячением 0,0025 моля аддукта из **I** и **III** с 2 *мл* ксилола 90 мин. получен диметиловый эфир 5-хлориндолдикарбоновой-2,3 к-ты, выход 74%, т. пл. 168—168,5° (из $CH_3OH$), из ксилольного фильтрата выделен *п*-хлоранилин. Кипячение 0,047 моля аддукта из **I** и **IV** с 60 *мл* **VI** 80 мин. привело к 2-окси-3-анилино-4-карбометокси-6-ацетоксихинолину (**XII**), выход 70%, т. пл. 256—257° (из $CH_3OH$), флуоресцирует в УФ-свете. Нагревание 0,034 моля **XII** с 40 *мл* 20%-ного р-ра KOH в (15 мин.) привело к 2,6-диокси-3-анилино-4-карбоксихинолину (**XIII**), выход 72%, разлагается при 218° (из водн. $CH_3OH$). Кипячением 0,0068 моля **XIII** с 2 *мл* **VIII** и 6 *мл* HCl (к-ты) (2 часа) получен 2,3,6-триоксихинолин (**XIV**), выход 92%, т. пл. 318—319° (из $CH_3OH$ и $H_2O$ с углем), дает положительную пробу Фелинга, выделяет серебро с реактивом Толленса, дает синее окрашивание с р-ром $FeCl_3$; при стоянии на воздухе водно-щел. р-р **XIV** становится красно-коричневым, р-р **XIV** в спирте флуоресцирует в УФ-свете. Из кислого фильтрата выделен анилин, выход 63%. Моноацетильное производное **XIV**, т. пл. 228—229° (из водн. **V**). Для доказательства строения **XIV** синтезирован следующим путем: из 0,011 моля бисульфитного производного 5-метокси-2-нитробензальдегида в кипящем р-ре 0,13 моля $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ в 75 *мл* $H_2O$ в присутствии р-ра $Na_2CO_3$ с дальнейшей обработкой эфирного экстракта продукта р-ции 0,013 моля $(CH_2ClCO)_2O$ в безводн. эфире получен 5-метокси-2-(N-хлорацетамино)-бензальдегид (**XV**), выход 44%, т. пл. 136,5—137,5; постепенным добавлением горячего р-ра 0,0035 моля **XV** в 20 *мл* *н*-$C_3H_7OH$ в кипящий р-р 0,018 моля KOH в 100 *мл* $H_2O$ и кипячением 2 часа, получен 2,3-диокси-6-метоксихинолин (**XVI**), выход 75%, т. пл. 228—230° (из водн. $CH_3OH$ с углем); моноацетильное производное, т. пл. 185—186°, кипячение 0,0026 моля **XVI** с 4 *мл* 48%-ной HBr (к-ты) и 4 *мл* **VIII** 3 часа приводит к **XIV**, выход 23%. При кипячении аддукта из **I** и **IV** в толуоле, ксилоле, *м*-диэтилбензоле или тетралине не образуется ожидаемого по р-ции Дильса и Ризе производного индола; последнее не образуется также при нагревании смеси **I** и **IV** в ксилоле. Описан аналогичный приведенному выше синтез 2,3-диоксихинолина из 2-аминобензальдегида через 2-(N-хлорацетомино)-бензальдегид, т. пл. 105—106° (из водн. $CH_3OH$).

А. Семеновский

**34409. О взаимодействии органических оснований с солями металлов. IV. Взаимодействие антипирина с роданистыми солями цинка и кадмия. Буркат С. Е.**, Ж. общ. хим., 1956, 26, № 5, 1379—1381

Антипирин (**I**) взаимодействует с роданистыми солями Zn и Cd с образованием малорастворимых комплексных солей состава $2\mathrm{I} \cdot \mathrm{X(CNS)_2}$ (**II**) и $\mathrm{I_2H_2(X(CNS)_4) \cdot 2I}$ (**III**), где X = Zn или Cd, причем в нейтр. среде образуются **II**, а в кислой — **III**. При добавлении к уксуснокислому р-ру **I** $Cd(CNS)_2$ соответствующие **II** и **III** возникают одновременно. При кипячении **III** с водой выделяется **II**. К р-ру 3,75 *г* **I** в 50 *мл* 0,5 н. HCl добавляют р-р 1,5 *г* $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ и 5 *г* $NH_4CNS$ в 20 *мл* воды, смолоподобную массу отжимают, промывают горячей водой и сушат при 80°, выход тетрароданоцинкоатантипириния 85%, т. пл. 50—52°. Р-р 2,9 *г* $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ и 3 *г* $NH_4CNS$ в 20 *мл* воды вливают в р-р 3,8 *г* **I** в 20 *мл* воды, после вышеописанной обработки выход диантипиринцинкроданида 95%, т. пл. 70—72°. При вливании в р-р 3,8 *г* **I** в 50 *мл* 0,25 н. HCl р-ра 4 *г* $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ и 4 *г* $NH_4CNS$ в 20 *мл* воды после обычной обработки выделяют тетрароданокадмиатантипириния, выход 80%, т. пл. 78—80°. К р-ру $Cd(NO_3)_2$ и

$NH_4CNS$ (по 6,2 *г*) в 20 *мл* воды добавляют 3,8 *г* **I** в 20 *мл* воды и выделяют диантипиринкадмийроданид, выход 90%, т. пл. 202—204° (из воды). Сообщение III см. РЖХим, 1956, 25708. С. Гурвич

**34410. Противотуберкулезные средства. XII. Имидазолид-2-тион-4-карбоновые кислоты. Будешинский, Рочкова** (Antituberkulosní látry XII. Kyseliny imidazolid-2-thion-4-karbonové. Buděšínský Zdeněk, Ročková Eva), Chem. listy, 1956, **50**, № 6, 948—951 (чеш.)

В качестве аналогов бактериостатически активной имидазолид-2-он-4-капроновой к-ты (I) получены имидазолид-2-тион-4-валериановая (II), -капроновая (III) и энантовая (IV) к-ты. Самую высокую активность по отношению к *Mycobacterium tuberculosis* проявляет **III**, однако она сильно падает с конц-ией и сопоставима с с активностью **I** только в больших конц-иях. Синтез осуществлен следующим способом, дикарбоновые к-ты → эфирхлорангидриды → хлорметилкетокислоты → фталимидо- и аминометилкетокислоты → имидазолонкарбоновые к-ты → имидазолидон-карбоновые к-ты → диаминокислоты → **II — IV**. Гексаметиленгликоль, т. пл. 43—45°, т. кип. 143°/14 *мм*, получен с выходом 84,7% взаимодействием диэтилового эфира адипиновой к-ты с Na (12-кратный молярный избыток) в спирте; выход из диметилового эфира 82%. Гидрированием соответствующих имидазолонкислот над Pt (из $PtO_2$) в лед. $CH_3COOH$ получены: имидазолид-2-он-4-валериановая к-та, выход 83%, т. пл. 160—162°; **I** выход 86,5%, т. пл. 140—143°, и имидазолид-2-он-4-энантовая к-та, т. пл. 155—158°, нагреванием (120° 2 часа) с 6 н. $H_2SO_4$ в автоклаве, давшая сульфат 8,9-диаминопеларгоновой к-ты, выход 79,4 *г*, т. разл. 280°. Аналогично полученные сульфаты соответствующих диаминокислот подщелачивают, нагревают (45—50°, 2 часа) с $CS_2$, отгоняют избыток $CS_2$, нагревают 7 час., прибавляют $CH_3OH$ и смесь кипятят 8 час. Охлаждением, фильтрованием и сгущением фильтрата получены: **II**, выход 37,7%, т. пл. 136—137°; **III**, выход 54,5%, т. пл. 119—121°: **IV**, т. пл. 126—128°. Этиловый эфир **III**, выход 62,4%, т. пл. 50—54°, получен с помощью спирта и HCl (газа) при $\sim$20°. Сообщение XI см. РЖХим, 1956, 57947. Jan Kovař

**34411. N-йодгидантоины. Часть I. Корраль, Орации** (N-iodohidantoinas. Parte I. Corral Renee A., Orazi Orfeo O.), An Asoc. quím. argent., 1956, **44**, № 1, 11—18 (исп.)

Действием ацетонового р-ра $J_2$ на соответствующие Ag-производные получены 3-йод-5,5-диметилгидантоин (I), 3-йод-5-метил-5-этилгидантоин (II) и 3-йод-5-метил-5-изопропилгидантоин (III). Йодирование 5,5-диметилгидантоина (IV) посредством JCl привело к 1,3-дийод-5,5-диметилгидантоину (V). **I—III** и **V** являются хорошими йодирующими агентами и йодируют 2-этоксинафталин (VI) до 1-йод-2-этоксинафталина (VII) с высоким выходом. Особенно выгоден легко доступный **V**. К р-ру 0,2 моля **IV** и 0,2 моля NaOH в 300 *мл* воды прибавляют по каплям р-р 0,2 моля $AgNO_3$ в 200 *мл* воды, осадок 3-Ag-производного **IV** (VIII) сушат при 85°; аналогично получены 3-серебро-5-метил-5-этилгидантоин, выход 94%, и 3-серебро-5-метил-5-изопропилгидантоин, выход 96%. К р-ру 0,1 моля $J_2$ в 200 *мл* ацетона 5 порциями добавляют 0,11 моля **VIII**, фильтруют, удаляют р-ритель, растворяют остаток в $CCl_4$, удаляют р-ритель в вакууме, получают **I**, выход 91%, т. пл. 175—177° (разл.). Аналогично полученые **II**, выход 86%, т. пл. 161—163° (разл.), и **III**, выход 85%, т. пл. 110—115° (разл.). К р-ру 0,1 моля **IV** и 0,2 моля NaOH в 100 *мл* воды при хорошем перемешивании за 15—20 мин. добавляют 0,22 моля JCl в 120 *мл* $CCl_4$, перемешивают 15 мин., получают **V**, выход 74%, т. пл. 192—195° (разл.) (осаждение из ацетона петр. эф.). 0,01 моля **VI** и **V** (кол-во, соответствующее 0,01 *г-атом* J) растворяют в 10 *мл* ацетона, нагревают при 55° 24 часа, разбавляют водой, получают **VII** с выходом 70%. Л. Яновская

**34412. 5-бромпиримидин-2-карбоновая кислота. Холленд, Слек** (5-bromopyrimidine-2-carboxylic acid. Holland A., Slack R.), Chemistry and Industry, 1954, № 39, 1203 (англ.)

Описан новый метод синтеза 5-бромпиримидинкарбоновой-2 к-ты (I) и пиримидинкарбоновой-2 к-ты (II). Бромированием 2-метилпиримидина в лед. $CH_3COOH$ в присутствии сплавленного $CH_3COONa$ получают 5-бром-2-трибромметилпиримидин, т. пл. 131—132°. При гидролизе последнего $AgNO_3$ в разб. $CH_3COOH$ получают **I**, т. пл. 191—192° (полугидрат). Декарбоксилирование **I** приводит к 5-бромпиримидину, т. пл. 75—76°, а каталитич. дебромирование **I** — к **II**, т. пл. 199°. А. Травин

**34413. Строение некоторых ацилцитозинов. Браун, Тодд, Варадараджан** (The structures of some acylcytosines. Brown D. M., Todd Alexander, Varadarajan S.), J. Chem. Soc., 1956, July, 2384—2387 (англ.)

Описан ряд новых ацильных производных цитозина (I) и 3-метил-I (II) (ср. РЖХим, 1956, 9827). Нормально ацилирование **I** и **II** приводит к $N_{(6)}$-моноацильным производным, и исключение составляет лишь $C_6H_5COCl$ (III), который кроме $N_{(6)}$-бензоил-I (IV), в зависимости от условий дает с **I** 1,3,$N_{(6)}$-трибензоил-I(V), а с **II** дает 1,$N_{(6)}$-дибензоил-II (VI). Гидролиз $N_{(6)}$-моноацильных производных горячей 80%-ной $CH_3COOH$ приводит, наряду с **I** и **II**, к образованию производных урацила. В случае **IV** выделен также бензамид. Строение **IV** и $N_{(6)}$-ацетил-I(VII) подтверждено образованием с $CH_2N_2$ $N_{(6)}$-ацетил-(VIII) и $N_{(6)}$-бензоил-1,3-диметилцитозина (IX), а **V** и **VI** мягким гидролизом до **IV** и $N_{(6)}$-бензоил-II (X) соответственно. Строение **VI** подтверждено ИК-спектром (1656$^{-1}$ *см*). Аналогично цитидин (XI) с **III** образует $N_{(6)}$, 2′, 3′, 5′-тетрабензоил-XI (XII) и 1, $N_{(6)}$, 2′, 3′, 5′,-пентабензоил-XI (XIII). Взаимодействие 2′, 3′ 0-бензилиден-XI (XIV) с $(CH_3CO)_2O$ в абс. пиридине (XV) ($\sim$20°, 6 час.) приводит к $N_{(6)}$, 5′-диацетил-XIV (XVI), т. пл. 119—120° (из сп.), а с **III** к $N_{(6)}$5′-дибензоил-XIV (XVII), которые при удалении бензилиденового остатка Sc $CH_3COOH$ дают сложную смесь. Приведены данные УФ-спектров для **IV—VII**, **XII**, **XIII**, **XVI** и **XVII** в спирте. 1,74 *г* **XIV** в 50 *мл* **XV** встряхивают с 4,35 *мл* **III** 4 часа при $\sim$20°, выливают в холодную воду, нейтрализуют HCl, декантируют, остаток обрабатывают 20 *мл* горячего спирта, получают 2,65 *г* **XVII**, т. пл. 211—212° (из сп.). 0,5 *г* **XI** в 10 *мл* **XV** с 3 *мл* **III** встряхивают 2 часа при $\sim$20°, прибавляют разб. HCl, промывают горячим спиртом, получают 1,15 *г* **XII**, т. пл. 202—203,5° (из этилацетата (XVIII)). 0,3 *г* **XI** в 6 *мл* **XV** с 4 *мл* **III** нагревают 45 мин. при 100°, к фильтрату прибавляют 200 *мл* петр. эфира, получают 0,45 *г* **XIII**, т. пл. 148—150° (из сп. и $CH_3OH$). **VIII** получают из 1,3-диметил-I с $(CH_3CO)_2O$ в **XV** при $\sim$20°, т. пл. 156—157° (из сп.). 0,1 *г* **I** в 10 *мл* **XV** встряхивают с 1,3 *мл* **III** 45 мин. при $\sim$20°, прибавляют разб. HCl и через 2 часа отфильтровывают **IV**, не плавится $<$350° (из **XV** или водн. $CH_3COOH$). Нагревают 1,3-диметил-I с **III** в **XV** 30 мин. при 100°, получают **IX**, т. пл. 155—156° (из сп.). 0,2 *г* **I** в 20 *мл* **XV** встряхивают с 2,6 *мл* **III** при $\sim$20° до растворения, оставляют на 3 дня, прибавляют 400 *мл* петр. эфира и получают 0,3 *г* **V**, т. пл. 140—142° (из сп.). $N_{(6)}$-(3,4,5-триметоксибензоил)-I, т. пл. 296° (разл.; из $CH_3COOH$) получают из **I**. 0,17 *г* **II** в 20 *мл* **XV** встряхивают с 2,1 *мл* **III** до растворения, оставляют на 4 часа, прибавляют лед, получают

0,21 *г* **VI**, т. пл. 213—214° (из сп.-**XVIII**). Из хлорангидридов в **XV** приготовлены следующие $N_{(6)}$-ацилпроизводные **II**: $N_{(6)}$-*n*-бромбензоил-, т. пл. 151—152° (из сп.); $N_{(6)}$-*n*-нитробензоил-, т. пл. 272—274° (из сп.-**XVIII**); $N_{(6)}$-(3,4,5-триметоксибензоил)-, т. пл. 221—223° (из сп.); $N_{(6)}$-*n*-толуолсульфонил-, т. пл. 236—237° (из **XVIII** или $CH_3COOH$). М. Линькова

**34414. Потенциальные антагонисты пурина. V. Синтез некоторых 3-метил-5,7-замещенных пиразоло-(4,3-d)-пиримидинов. Робинс, Холум, Феркт** (Potential purine antagonists. V. Synthesis of some 3-methyl-5,7-substituted pyrazolo [4,3-d] pyrimidines. Robins Roland K., Holum Lee B., Furcht Frederick W.), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 8, 833—836 (англ.)

В развитие общего метода синтеза системы пиразоло-(4,3-d)-пиримидина (**I**) (см. РЖХим, 1957, 11772) 3-метил-7-окси-**1** (**Iа**), полученный из 3-метил-4-аминопиразолкарбоновой-5 к-ты (**II**) или ее амида и $HCONH_2$, превращен в 3-метил-7-хлор-**I** (**Iб**), который при обработке первичными и вторичными аминами меняет Cl на замещ. аминогруппы. $CH_3$-группа в положении 3 вызывает небольшой батохромный сдвиг максимума поглощения в УФ-спектрах различных **I**. Из 50 *г* 3-метил-4-нитропиразолкарбоновой-5 к-ты (**III**) в 450 *мл* воды и 175 *г* $Na_2S_2O_4$ (75—80°) получают 23 *г* **II**, т. разл. 185—190° (из воды). 40 *г* **III**, 65 *мл* абс. спирта, 105 *мл* $C_6H_6$ и 44 *мл* конц. $H_2SO_4$ ($\sim$100°, 24 часа дают 42 *г* этилового эфира **III**, т. пл. 75—76° (из бзл.-петр. эф.), который с конц. $NH_4OH$ ($\sim$100°, 2 часа и упаривание) превращается в амид **III**, выход 10,2 *г* из 20 *г*, т. пл. 254—255° (из воды). 6 *г* амида в спирте гидрируют ($\sim$20°, 1 *ат*) над 0,3 *г* 10%-ного Pd/C и выделяют 3,5 *г* амида **II**, т. пл. 209—211° (из воды). 5 *г* **II** (или ее амида) кипятят 3 часа в открытом сосуде с 30 *мл* $HCONH_2$, добавляют 90 *мл* воды и при $\sim$0° получают 2,2 *г* (3,1 *г*) **Iа**, т. разл. > 330° (из воды). 0,5 *г* амида **II** и 1,5 *г* мочевины нагревают (180—200°, 30 мин.), растворяют в горячей 2 н. NaOH и подкисляют горячей $CH_3COOH$, получают 0,2 *г* 3-метил-5,7-диокси-**I**. Аналогично (190—210°) 4,5 *г* амида **II** и 10 *г* тиомочевины дают 3,5 *г* 3-метил-5-меркапто-7-окси-**I**. Из 25 *г* **Iа**, 50 *мл* диметиланилина и 600 *мл* $POCl_3$ (кипячение 2 часа) выделяют 20 *г* **Iб**, т. пл. 153—155° (разл., из бзл.-гексана). Из 4 *г* **Iб** и 50 *мл* насыщ. при 0° спирт. $NH_3$ (автоклав, 150°, 12 час.) выделяют при pH 9 2 *г* 3-метил-7-амино-**I**, т. пл. 315—317. 10 *г* **Iа** и 50 *г* $P_2S_5$ в 250 *мл* сухого пиридина кипятят 2 часа, отгоняют в вакууме пиридин, прибавляют 200 *мл* воды, через 12 час. нагревают ($\sim$100° 4 часа) и подкисляют лед. $CH_3COOH$ до pH 3, получают 6,1 *г* 3-метил-7-меркапто-**I**, который также образуется при нагревании 3 часа **Iб** с тиомочевиной в абс. спирте. При гидрировании 5 *г* **Iб** в 150 *мл* воды и 4 *мл* конц. $NH_4OH$ над 1,5 *г* 5%-ного Pd/C ($\sim$20°, 1,4 *ат*, 6 час.), упаривании досуха и экстрагировании остатка 18 час. кипящим толуолом выделяют 0,8 *г* 3-метил-**I**, т. пл. 233—235° (возгонка в вакууме). Р-р 0,035 моля **Iб** и 0,1 моля амина в 150 *мл* абс. спирта упаривают до $\sim$25 *мл* и охлаждают. Осадок в 25 *мл* воды умеренно нагревают и при pH 8 получают 7-замещ. амино-3-метил-**I** (метод А). При отсутствии осадка спирт. р-р упаривают досуха (метод Б) и далее в-во выделяют как в методе А. Перечисляются заместитель в положении 7, метод, выход в %, т. пл. в °С, р-ритель: 2-фурилметиламино, Б, 32, 233—234 (вода); $(CH_3)_2N$, Б, 50, 296—297, $C_2H_5OCH_2CH_2OH$ (**IV**); $NH_2NH$, А, 43, 208—210, разб. сп.; $C_6H_5NH$, А, 55, 289—290, **IV** — вода; $C_6H_5CH_2NH$, Б, 39, 220—221, **IV**. Б. Дубинин

**34415. Исследования в ряду тиохиназолонов. III. Синтез и обессеривание 1-метил-2-тио-3-фенил-1,2-дигидрохиназолона-4. Парканьи, Выстрчил** (Studie v řadě thiochinazolonů. III. Synthese a desulfurace 1- methyl- 2- thio- 3-fenyl- 1,2- dihydrochinazolonu-(4). Párkányi C., Vystrčil A.), Chem. listy, 1956, **50**, № 4, 666—667 (чеш.); Сб. чехосл. хим. работ, 1956, **21**, № 6, 1657—1658 (рез. нем.)

Взаимодействием фенилизотиоцианата с N-метилантраниловой к-той в лед. $CH_3COOH$ получен 1-метил-2-тио-3-фенил-1,2-дигидрохиназолон-4 (**I**), выход 71,5%, т. пл. 278° (из бзл.). **I** дал при обессеривании скелетным Ni(W-4) 1-метил-3-фенил-1,2-дигидрохиназолон-4, выход 46%, т. пл. 115° (из хлф.-петр. эф.); пикрат, т. пл. 142° (из сп.). Сообщение II этой серии см. РЖХим, 1956, 77746. Luboš Matoušek

**34416. Изучение реакций едкой щелочи в неводных растворах. I. Реакции с нитрилами. I. Такэда, Токуяма** (非水溶液中における 苛性アルカリの反應に關する研究.第1報.ニトリルとの 反應. その 1. 武田健一 德山幹治), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1955, **75**, № 8, 957—959 (япон.)

Смесь $NaNH_2$ (из 0,5 *г* Na и 8,5 *мл* жидкого $NH_3$) и 0,9 *г* $CH_3CN$ нагревают 3 часа при 100° в запаянной трубке, охлаждают, $NaNH_2$ нейтрализуют $NH_4Cl$, удаляют $NH_3$, прибавляют воду и извлекают эфиром; после отгонки эфира остаток растворяют в воде и обрабатывают спирт. р-ром пикриновой к-ты; получают 0,3 *г* дипикрата ацетамидина, т. пл. 248°. Маточный р-р подщелачивают и извлекают эфиром; получают 0,5 *г* диацетонитрила (**I**), т. кип. 100—120°/3 *мм*, т. пл. 55—56°. Смесь 2 *г* $CH_3CN$, 2 *г* NaOH и 8 *мл* жидкого $NH_3$ нагревают 4 часа при $\sim$130° и обрабатывают аналогично предыдущему; получают 0,2 *г* **I** и 0,1 *г* 2,4-диметил-6-аминопиримидина (**II**); пикрат, т. пл. 214°. 2 *г* $CH_3CN$ и 2 *г* NaOH нагревают 6 час. в запаянной трубке при $\sim$130°; получают по 5% **I** и **II**; 6-часовое нагревание при 143—145° дает 7,5% **I** и 46,5% **II**. 2 *г* $C_6H_5COCN$, 1 *г* NaOH и 10 *мл* жидкого $NH_3$ нагревают в запаянной трубке 4 часа при 125°; получают 1,9 *г* $C_6H_5CONH_2$, т. пл. 128—130°. 2 *г* $C_6H_5COCN$ и 1 *г* NaOH нагревают 4 часа при 230—240° в запаянной трубке; получают 0,05 *г* 2,4,6-трифенил-1,3,5-триазина, т. пл. 224—225°, и 1,5 *г* $C_6H_5CONH_2$.

Chem. Abstrs, 1956, **50**, № 7, 4980. K. Kitsuta

**34417. Об образовании 3,5,8,10-тетракетопергидродипирроло-(a, d)-пиразина сплавлением глутаминовой кислоты в вакууме и выделение N-пироглутамилпироглутаминовой кислоты. Огава, Акаси** (グルタミン酸の減壓溶融によ3,5,8,10-Tetraketo perhydrodipyrrolo [a,d] pyrazineの生成, 及び *N*-Pyroglutamyl pyroglutamic Acidの分離, 小川鉄雄, 明石武和), 日本農藝化學會誌, Нихон ногэй кагаку кайси, J. Agric. Chem. Soc. Japan, 1955, **29**, № 10, 794—796 (япон.; рез. англ.)

Сплавлением глутаминовой к-ты при 200°/30 *мм* получают 3,5,8,10-тетракетопергидродипирроло-(a, d)-пиразин, т. пл. 340°, медленная перекристаллизация которого из воды приводит к образованию N-пироглутамилпироглутаминовой к-ты, т. пл. 235—237°. Р. Журин

**34418. Получение 1,4-диалкилпиперазинов термическим разложением солей 1,1,4,4-тетраалкилпиперазиния. Кадоган** (The production of 1,4-dialkylpiperazines by the thermal decomposition of 1,1,4,4-tetraalkylpiperazinium salts. Cadogan J. I. G.), J. Chem. Soc., 1955, Aug., 2971—2973 (англ.)

При р-ции термич. разложения дигалоидов 1,1,4,4-тетраалкилпиперазиния (**I**) образуются 1,4-диалкилпиперазины (**II**) (см. РЖХим, 1955, 28967), причем установлено, что из дихлоридов **I** (**Iа**) получают **II** (и алкилхлорид) с бо́льшим выходом, чем из дибромидов **I** (**Iб**). 0,5 моля хлоргидрата 2-диэтиламиноэтилхлорида прибавляют к охлажд. смеси 500 *мл* воды и 250 *мл* эфира, подщелачивают $K_2CO_3$, эфир отгоняют, остаток кипятят 3 часа с 250 *мл* спирта, получают **Iа**

(алкил = этил), выход 80%, т. пл. > 300° (из $CH_3OH$-ацетона). Аналогично из бромгидрата 2-этилметиламиноэтилбромида получают дибромид 1,4-диэтил-1,4-диметилпиперазиния (**Iв**), выход 65%, т. пл. 295° (из водн. сп.). Конденсацией $BrCH_2CH_2Br$ с N,N,N,'N'-тетраметилэтилендиамином в спирте получают **Iб** (алкил = метил), выход 83%, т. пл. > 330° (из водн. сп.). Смесь 101 *г* ди-*н*-пропиламина, 40 *г* $(CH_2)_2O$ и 20 *мл* 1 н. HCl нагревают при 60° 2 часа (в холодильнике твердый $CO_2 + CH_3OH$), получают 2-ди-*н*-пропиламиноэтанол (**III**), выход 75%, т. кип. 90—92°/20 *мм*, $n^{25}D$ 1,4375. **III** и 1,4 моля $SOCl_2$ образуют в абс. $C_6H_6$ при 0° хлоргидрат 2-ди-*н*-пропиламиноэтилхлорида, основание которого превращают в **Iа** (алкил=*н*-пропил), выход 51%, т. пл. 295° (из сп.-этилацетата). Аналогично из 2-ди-*н*-бутиламиноэтанола (получен из ди-*н*-бутиламина и $(CH_2)_2O$, выход 68%, т. кип. 104°/10 *мм*, $n^{25}D$ 1,4422) получают моногидрат **Iа** (алкил = *н*-бутил), выход 47%, т. пл. 239° (из водн. сп.-этилацетата). 1-диметиламинопропанол-2 превращают ранее описанным методом (Schultz, Sprague, J. Amer. Chem. Soc., 1948, **70**, 48) в хлоргидрат 2-диметиламино-1-метилэтилхлорида, выход 71%, т. пл. 183—184°, который в свою очередь образует дихлорид гексаметилпиперазиния, выход 65%, т. пл. 275° (из сп.-бзл.). Термич. разложение проводят следующим образом: **I** нагревают голым пламенем, собирая летучие **II** в смесь $CO_2$-ацетона, фракционируют над KOH, получают **II** (перечисляются алкил **I**, галоид **I**, алкил **II**, выход в %, т. кип. в °C/10 *мм*, $n^{25}D$, т. пл. диодметилата **II** в °C): $C_2H_5$, Cl, $C_2H_5$ (**IIа**), 88, 68, 1,4520, 240; *н*-$C_3H_7$, Cl, *н*-$C_3H_7$, 80, 84, 1,4514, 228; *н*-$C_4H_9$, Cl, *н*-$C_4H_9$, 72, 112, 1,4542, 215; $CH_3$, Br, $CH_3$ (**IIб**), 10, 130/760 *мм*, 1,4448, 310. Из **Iв** получают смесь **IIа** и **IIб**. 2,5 (или 2,6)-диметил-**Iа**, полученный из 2-диметиламино-1-метилэтилхлорида, дает 1,2,4,5- (или 1,2,4,6)-тетраметилпиперазин, выход 87%, т. кип. 62°/10 *мм*, $n^{25}D$ 1,4522; монойодметилат, т. пл. 251°.

Ю. Розанова

**34419. Органические комплексообразующие реактивы на металлы. Часть II. Получение 5-окси- и 5,8-диоксихиноксалинов и родственных соединений. Лейн, Вильямс** (Organic complex-forming agents for metals. Part II. Preparation of 5-hydroxy and 5:8-dihydroxvquinoxalines and related compounds. Lane E. S., Williams C.), J. Chem. Soc., 1956, Aug., 2983—2986 (англ.)

2,3-дизамещ. 5-метокси- (**I**), и 5,8-диэтоксихиноксалины (**II**) получены конденсацией соответствующих *o*-диаминов (**III**) и α-дикетонов (**IV**); **II**, замещ. только в положении 2, приготовлены из соответствующих глиоксалевых производных вместо **IV**. 2,3-диоксихиноксалины получены из диаминов с $(COOH)_2$ и переведены в 2,3-дихлорпроизводные. **I** и **II** действием $AlCl_3$ в $C_6H_6$ или кипящей водн. HBr деалкилированы в 5-окси (**V**) и 5,8-диоксихиноксалины (**VI**); последние обработкой $(CH_3CO)_2O$ переведены в 5-ацетокси- (**VII**) и 5,8-диацетоксихиноксалины (**VIII**) соответственно. Ди-2-пиридилкетон получают окислением α-пиридоина, дымящей $HNO_3$ при —30°, выход 90%. **I** и **II** получают кипячением 1 час смеси эквимолекулярных кол-в **III** и **IV** (см. часть 1, РЖХим, 1957, 4454) в спирте с последующим выливанием в воду. Эквимолекулярные кол-ва 2,3-диаминоанизола и $(COOH)_2$ кипятят в 4 н. HCl 12 час., нейтрализуют $NH_4OH$ и выделяют 2,3-диокси-**I** (**IX**), т. пл. 272—274° (из этиленгликоля). 4 *г* **IX** кипятят 1 час с 5 *мл* диметиланилина и 20 *мл* $POCl_3$, избыток последнего удаляют в вакууме и остаток выливают на 200 *г* льда, 2,3-дихлор-**I**-отделяют, т. пл. 144,5—145° (из бзл.). Получены следующие **I** (перечисляются заместители в положениях 2 и 3, т. пл. в °C): H, H, 100; $CH_3$, $CH_3$, 121; 2-пиридил, 2-пиридил, 175,5; $C_6H_5$, $C_6H_5$, 190 —$(CH_2)_3$—, 99,5—102; —$(CH_2)_4$—, 95; —$(CH_2)_5$—, 110,5—114. Получены следующие **II**: H, H, 101,5—101; $CH_3$, $CH_3$, 127,5; OH, OH, 271; Cl, Cl 199—199,5; 2-пиридил, 2-пиридил, 175; $C_6H_5$, H, 114—116; $C_3H_7$, H, 47—49; $CH_3$, H, 70—73; —$(CH_2)_3$—, 122—122,5; —$(CH_2)_4$—, 117; —$(CH_2)_5$—, 157; $C_6H_5$, $C_6H_5$, 165. **II** кипятят 3 часа с 2,4 *экв* безводн. $AlCl_3$ в $C_6H_6$, добавляют воду, извлекают горячим $C_6H_6$, из упаренной вытяжки выделяют **VI**; **II** кипятят 6 час. с 48%-ной HBr, осадок гидролизуют теплой водой в **VI**. Аналогично получают **V**, применяя 1,2 *экв* $AlCl_3$. Получены следующие **V** (перечисляются заместители в положениях 2 и 3, т. пл. в °C): H, H, 101; $CH_3$, $CH_3$, 146; Cl, Cl, 144; 2-пиридил, 2-пиридил, 176—177; $C_6H_5$, $C_6H_5$, 133—134; —$(CH_2)_3$—, 139—140; —$(CH_2)_4$—, 118,5; —$(CH_2)_5$—, 139—140. Получены следующие **VI**: $CH_3$, $CH_3$, 230—233; Cl, Cl, 151—152; 2-пиридил, 2-пиридил, 249—250; $C_6H_5$, H, 176; $C_3H_7$, H, 120; $CH_3$, H, 182; —$(CH_2)_3$—, 219; —$(CH_2)_4$—, 198—199; —$(CH_2)_5$—, 177—178; $C_6H_5$, $C_6H_5$, 171. **V** и **VI** кипятят с $(CH_3CO)_2O$, избыток последнего удаляют в вакууме, полученные **VII** и **VIII** кристаллизуют из спиртов. Получены следующие **VII** (перечисляются заместители в положениях 2 и 3, т. пл. в °C): H, H, 101; $CH_3$, $CH_3$; 103; Cl, Cl, 90—94; 2-пиридил, 2-пиридил, 158—159; $C_6H_5$, $C_6H_5$, 142; —$(CH_2)_3$—, 82—83; —$(CH_2)_4$—, 94—95; —$(CH_2)_5$—, 63, а также следующие **VIII**: H, H, 200—202; $CH_3$, $CH_3$, —163,5—164; Cl, Cl, 218; 2-пиридил, 2-пиридил, 285—287,5; $C_6H_5$, H, 157—158; $C_3H_7$, H, 40—45, перхлорат, т. пл. 225° (разл.); —$(CH_2)_3$—, 190—192; —$(CH_2)_4$—, 277—278; —$(CH_2)_5$—, 135—138; $C_6H_5$, $C_6H_5$, 228. 2 *г* 10,13-диэтоксидибензо-[a, c]-феназина кипятят с 60 *мл* 48%-ной HBr 6 час., осадок гидролизуют кипящей водой, выход 10,13-диоксидибензо-[a, c]-феназина 1,6 *г* т. пл. 280—283° (из бензилового спирта); диацетат, т. пл. 273—273,5°. С. Г.

**34420. Окисление производных *o*-фенилендиамина. Часть IV. Новый ряд глиоксалинофеназинов, полученных из анилиноапосафранинов и их отношение к восстановлению. Барри, Белтон, О'Салливан, Туми** (The oxidation of derivatives of *o*-phenylenediamine. Part IV. A new series of glyoxalinophenazines derived from anilinoaposafranines and their behaviour on hydrogenation. Barry Vincent C., Belton J. G., O'Sullivan J. F., Twomey Dermot), J. Chem. Soc., 1956, Sept., 3347—3350 (англ.)

Конденсацией производных анилиноапосафранина (**I**) с некоторыми кетонами или окислением соответствующих 2-аминодифениламинов (**II**) в присутствии избытка кетона получены глиоксалино-(5',4'-2,3)-феназины (**III**). С циклогексаноном, ацетоном и его производными выходы достигают 50%; с ацетофеноном и 4-ацетилпиридином они < 20%. Каталитич. гидрирование **III** приводит, как правило, к $N_2$-дизамещ. **I** (**IV**). Строение **III** и **IV** подтверждается хим. р-циями и данными ИК- и УФ-спектров. При применении в синтезе **III** циклоалкилкетонов получаются спиросоединения [**V** $R^2, R^3 = (CH_2)_5$], которые при гидрировании дают $N_2$-циклогексилзамещ. **I** (**VI**). Некоторые **IV** и **VI** показали чрезвычайно сильное защитное действие против эксперим. туберкулеза на мышах. Метод А. 2,2 *г* хлоргидрата 4'-хлор-**II** и 2 *мл* циклогексанона в 60 *мл* спирта обрабатывают при 30° р-ром 2 *г* *n*-бензохинона в 70 *мл* водн. спирта (2 : 1), через 30 мин. подщелачивают NaOH, осадок хроматографируют в $C_6H_6$ на $Al_2O_3$ и вымывают **V** (R = *n*-$ClC_6H_4$), выход 1,3 *г*, т. пл. 299—301° (из бзл.-лигр.); обладает в р-рах сильной зелено-желтой флуоресценцией. Метод Б. 2 *г* **I** (R = $C_6H_5$), 50 *мл* ацетона, 40 *мл* спирта и 7 *г* полифосфорной к-ты кипятят 5 час., подщелачивают и, как описано выше, выделяют 1 *г* **III** (R = $C_6H_5$; $R^2 = R^3 = CH_3$), (**IIIа**), т. пл. 230—232° (содержит $C_6H_6$; из бзл.-лигр.), идентичный с в-вом, полученным из хлоргидрата незамещ. **II**

и ацетона методом А; хлоргидрат, т. пл. 245° (разл.), метилсульфометилат, т. пл. 265° (разл.). Методами А и Б получены следующие **III** ($R = C_6H_5$) (перечисляются $R^2$, $R^3$, т. пл. в °С (из бзл.-лигр.): $CH_3$, $C_2H_5$, 173—176; $C_2H_5$, $C_2H_5$, 216—218 (иногда т. пл. 145—147°); $CH_3$, *втор*-$C_4H_9$, 182—183; $CH_3$, $CH_2COOC_2H_5$, (**IIIб**), 151—152; $CH_2$, $CH_2CH_2OH$ (**IIIв**), 197—200; $CH_3$, $CH_2Cl$, 187—190; $CH_3$,$C_6H_5$, 223—225 (содержит $C_6H_6$); $CH_3$, пиридил-4, 265—266. Получены аналогично **III** ($R^2 = R^3 = CH_3$)

I $R^1 = H$
IV $R^1 = CHR^2R^3$
VII $R^1$ = циклогексил
III, V

(перечисляются R, т. пл. в °С): *n*-$ClC_6H_5$, 246—247; *n*-$CH_3C_6H_4$, 211—213; циклогексил (выход 10%), 257—258; $C_6H_5CH_2$, 224—225. Получены аналогично **V** (перечисляются R, т. пл. в °С): $C_6H_5$, 292—294; *n*-$(CH_3)_2CHOC_6H_4$, 289, 1,5 *г* **IIIа**, 0,1 *г* Pt (из $PtO_2$) в 80 *мл* спирта встряхивают в атмосфере $H_2$, фильтрат выделяют 1,2 *г* красных кристаллов **IV** ($R = C_6H_5$, $R^2 = R^3 = CH_3$), т. пл. 198—199°; хлоргидрат, т. пл. 250° (разл.); метилсульфометилат, т. пл. 218° (разл.). Аналогично получены **IV** (перечисляются R, $R^2$, $R^3$, т. пл. в °С (из сп.): $C_6H_5$, $CH_3$, $C_2H_5$, 174; $C_6H_5$, $CH_3$, $CH_2CH_2OH$, 212—214; $C_6H_5$, $C_2H_5$, $C_2H_5$, 167—168; $C_6H_5$, $CH_3$, *втор*-$C_4H_9$, 164; *n*-$ClC_6H_4$, $CH_3$, $CH_3$, 211—213; *n*-$CH_3C_6H_4$, $CH_3$, $CH_3$, 202—204. Аналогично получены **VI** (перечисляются R, т. пл. в °С (из сп.): $C_6H_5$, 160—162; *n*-$ClC_6H_4$, 248—250; *n*-$(CH_3)_2CHOC_6H_4$, 200, **IIIа**, в $CCl_4$ бромируют избытком $Br_2$, осадок обрабатывают спирт. р-ром NaOH и получают 1,4-дибром-**IIIа**, т. пл. 245° (разл.; из бзл.-петр. эф.), который также образуется при действии на **IIIа** N-бромсукцинимида в $CHCl_3$. При бромировании **IV** ($R = C_6H_5$, $R^2 = R^3 = CH_3$) получают 1,4N 3-трибромпроизводное, т. пл. 310°. 1,1 *г* **IIIб** в 250 *мл* абс. эфира прибавляют к 1,5 *г* $LiAlH_4$ в 100 *мл* эфира и через 3 часа выделяют **IIIв**, выход 0,2 *г* после хроматографии в $C_6H_6$ на $Al_2O_3$, т. пл. 197—200°. Часть III см. РЖХим, 1957, 4422. Б. Дубинин

**34421. Фотохимические реакции присоединения и дегидрирования, происходящие на солнечном свету.** **Ахмед Мустафа, Абдель Хамид Эльсайед Херхаш, Абдель Кадер Эльсайед Мансур, Сайед Мохамед абд-Эльрахман Омран** (Photochemical adlition and photochemical dehldrogenation reactions in sunlight. Ahmed Mustafa, Abdel Hamid Elsayed Harhash, Abdel Kader Elsayed Mansour, Sayed Mohamed Abd Elrahman Omran), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 17, 4306—4309 (англ.)

6-бром-1,2-нафтохинон (I) и 3-фенилбензо-(f)-хиноксадин-5,6-хинон (II) присоединяют на солнечном свету 1 моль ароматич. альдегидов, образуя соответственно бесцветные аддукты (**IIIа—е**) и (**IVа—е**); аналогичные, но желтые аддукты (**Vа—г**) получены из фенантренхинона (**VI**) и фталевого, изофталевого, терефталевого альдегидов и пиренальдегида-3; также окрашен аддукт (**VII**) 5,6-диокси-3-фенилбензо-(f)-хиноксалина (**VIII**) и $(CH_3CO)_2O$. Тиаксантендиоксид-5,5 (**IX**), реагируя в аналогичных условиях с бензофеноном (**X**), 10-тиаксантенондиоксидом-5,5 (**XI**), ксантоном (**XII**) или антрахиноном (**XIII**), не дает продуктов присоединения, но дегидрируется в 9,9′-ди-(тиаксантендиоксид-5,5′) (**XIV**), причем **X** восстанавливается в бензопинакол (**XV**), продукты же превращений **XI—XIII** не выяснены. При фотохим. р-ции **XI** с ксантеном или дифенилметаном получены соответственно 9,9′-диксантен, т. пл. 201°, и *симм*-тетрафенилэтан, т. пл. 214° (из бзл.-петр. эф.). **IIIд** гидролизуется конц. HCl в *n*-метоксибензойную к-ту (**XVI**) и 6-бром-1,2-диоксинафталин и образует при действии (0°, 18 час.) $CH_2N_2$ метиловый эфир, выход 87%, т. пл. 151° (из бзл.-петр. эф.), гидролизованный 15%-ным спирт. р-ром KOH в 1(2)-метиловый эфир 6-бром-1,2-диоксинафталина, т. пл. 104° (из воды) и **XVI**. Смесь 0,5—**I** *г* **I**, **II** или **VI** в 20—40 *мл* $C_6H_6$ с избытком соответствующего альдегида экспонируют в течение 1—10 дней в атмосфере $CO_2$ на солнечном свету и получают (указаны в-ва, выход в % и т. пл. в °С): **IIIа**, 72, 172 (из бзл.); **IIIб**, 68, 148 (из бзл.-петр. эф.); **IIIв**, 76, 178 (из сп.); **IIIг**, 65, 125—126 (из сп.); **IIIд**, 82, 190 (из бзл.-петр. эф.); **IIIе**, 64, 156 (из бзл.); **IVа**, 75, 214 (из бзл.); **IVб**, 68, 184 (из бзл.-петр. эф.);

III IV V

**III**, **IVа** $R = C_6H_5$, **б** $R$ = *м*-$CH_3C_6H_4$, **в** $R$ = *n*-$CH_3C_6H_4$, **г** $R$ = *o*-$CH_3OC_6H_4$, **д** $R$ = *n*-$CH_3OC_6H_4$, **е** $R$ = *o*-$ClC_6H$
**Vа** $R$ = *o*-$C_6H_4CHO$, **б** $R$ = *м*-$C_6H_4CHO$, **в** $R$ = *n*-$C_6H_4CHO$, **г** R = пиренил-3

**IVв**, 78, 206 (из бзл.-петр. эф.); **IVг**, 46, 186 (из бзл.-петр. эф); **IVд**, 71, 226 (из ксилола); **IVе**, 53, 210 (из ксилола); **Vа**, 72, 206 (из бзл.-петр. эф.); **Vб**, 65, 195 (из ксилола); **Vв**, 78, 227 (из ксилола) или **Vг**, 73, 225 (из ксилола). 0,7 *г* **VIII**, т. пл. 217° (полученного восстановлением 5,6-3-фенилбензо-(f)-хиноксалин-5,6-хинона, т. пл. 250°), кипятят несколько минут с $(CH_3CO)_2O$ и отделяют **VII**, выход 0,56 *г*, т. пл. 210°. 1 *г* **IX** и 0,9 *г* **X** в 30 *мл* $C_6H_6$ экспонируют на солнечном свету в течение 20 дней и отделяют **XIV**, выход 82%, т. пл. > 360°; из маточного р-ра выделяют **XV**, выход 76%, т. пл. 187° (из сп.). Д. Витковский

**34422. Синтезы в ряду феназина. VIII. Ди-N-окиси.** **Вивиан** (Phenazine syntheses. VIII. Di-N-oxides. Vivian Donald L.), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 9, 1034—1035 (англ.)

Для испытания против саркомы 37 синтезированы ди-N-окиси (ДО) производных феназина (**I**). Соответствующий **I** обрабатывают 10%-ным р-ром 30%-ной $H_2O_2$ в лед. $CH_3COOH$ (50—55°, 16—20 час.) или р-ром ацетилперекиси при ~20° в течение 5—10 дней. Оба метода дают примерно одинаковые результаты. Полученную смесь выливают в 2 объема воды (в некоторых случаях требуется прибавление $Na_2CO_3$) и ДО кристаллизуют до абс. спирта; при кристаллизации из лед. $CH_3COOH$ иногда ДО переходит в моно-N-окись (МО). Получены следующие ДО [перечисляются заместители у **I**, выход в %, т. пл. в °С (раз.)]: 2-бром-8-этокси, 62, 191—193, из лед. $CH_3COOH$ получают МО, т. пл. 194—222° (разл.); 2-бром-7-метокси, 65, 194—196; 2-бром-8-метокси, 64, 189—191; 2-хлор-7-этокси, 60, 190—191; 2-хлор-8-этокси, 68, 193—194; 2-хлор-7-метокси, 60, 195—197; 2-хлор-8-метокси, 76, 187—188, из лед. $CH_3COOH$ получают МО, т. пл. 217—220° (разл.); 8-бром-2-окси, 45, чернеет при 300° 2-циан, 64, 199—201. Сообщение VII см. РЖХим, 1957, 19225. Б. Дубинин

**34423. Азотсодержащий аналог иприта пуринового ряда.** **Хубер** (Stickstofflost-Analoge der Purin—Reihe. Huber G.), Angew. Chem., 1956, 68, № 22, 706 (нем.)

Для биологич. испытания в качестве противоракового средства представляет интерес получить пурин в комбинации с азотсодержащим аналогом иприта. При действии на 6-меркаптопурин $ClCH_2COOH$ в щел. среде получают с хорошим выходом 6-карбоксиметилмеркаптопурин (**I**); $R_f$ 0,51 здесь и далее в 60%-ном $C_3H_7OH$; моногидрат этилового эфира, т. пл. 127—128°,

$R_f$ 0,68; гидразид **I**, т. пл. 217—218°, $R_f$ 0,58. **I** образует с пиперидином 6-пиперидино(-1)-пурин (т. пл. 272—273°, $R_f$ 0,88), с моноэтаноламином дает 6-(β-оксиэтил)-аминопурин (т. пл. 247—249°, $R_f$ 0,72), а с диэтаноламином-6-(*бис*-(β-оксиэтил)-аминопурин (**II**), т. пл. 216—218°, $R_f$ 0,76. При хлорировании **II** $SOCl_2$ выделяют не ожидаемый 6-(*бис*-(β-хлорэтил)-аминопурин, а, вероятно, димер в виде дихлорида N,N'-дипурил-NN'-ди-β-хлорэтилпиперазиния (**III**), т. пл. 243—247° (разл.), $R_f$ 0,74. При хлорировании **II** при —10° образуется частично хлорированное *бис*-β-оксиэтилпроизводное аналогичного строения (т. пл. 282—284°, $R_f$ 0,62), которое получают также при гидролизе **III** и которое переходит в **III** при действии $SOCl_2$. Ю. Розанова

**34424. Синтезы птеридинов из α-галоид-α-(арил- или алкилмеркапто)-кетонов. Вейнганд, Бестман** (Synthesen von Pteridinen mit α-Halogen-α-(aryl- bzw. alkylmercapto)-ketonen. Weygand Friedrich, Bestmann Hans Jürgen), Chem. Ber., 1955, **88**, № 12, 1992—1994 (нем.)

α-Галоид-α-(арил- или аккилмеркапто)-кетоны (см. РЖХим, 1956, 32460) с 6-окси-2,4,5-триаминопиримидином (**I**) образуют соответствующие птеридины. Аналогично с небольшим выходом получают фолиевую (**II**) и птероиновую к-ты (**III**). К р-ру 1,4 *г* гидрата сульфата **I** (**Ia**) и 1,2 *г* кристаллич. $CH_3COONa$ в 50 *мл* воды прибавляют 1 *г* 1-хлор-1-фенилмеркаптоацетона, выделяют смесь 4-окси-2-амино-6-метилптеридина и 4-окси-2-амино-7-метилптеридина (**IV**), выход 34,4%. Такую же смесь получают из 1-хлор-1-этилмеркаптоацетона и **Ia** с выходом 41%. **IV** получают при конденсации: а) **I** и метилглиоксальдиэтилмеркапталя в 3 н. HCl (кипячение 3 часа) с выходом 32,5%; б) при той же конденсации в смеси 10 *мл* $H_3PO_4$ и 10 *мл* лед. $CH_3COOH$ при 140° с выходом 43%; в) **I** и 1-ацетокси-1-фенилмеркаптоацетона или 1-ацетокси-1-этилмеркаптоацетона в 3 н. HCl с выходом 31%. Технич. 1,3-дихлор-3-фенилмеркаптоацетон (получен из 0,75 *мл* $C_6H_5$ SCl и 0,8 *г* 1-хлор-3-диазоацетона в 15 *мл* эфира при 20°) и р-р 1,2 *г* **Ia**, 2,8 *г* $CH_3COONa$ и 1,8 *г* *n*-аминобензоил-L-глутаминовой к-ты в 50 *мл* воды и 5 *мл* лед. $CH_3COOH$ перемешивают 2 часа при 20°, выделяют **II**, выход 3,1%. 3 *г* этилового эфира фенилглицинкарбоновой к-ты в 20 *мл* $C_6H_6$ и 2 *мл* трифторацетангидрида встряхивают, выделяют этиловый эфир N-трифторацетилфенилглицинкарбоновой к-ты (**V**), выход 87%, т пл. 110—112° (из бзл.-петр. эф.). 0,9 *г* **V** в 10 *мл* абс. $C_6H_6$ и 2 *мл* $SOCl_2$ кипятят 1 час, отгоняют $C_6H_6$ в вакууме, остаток в абс. эфире прибавляют при 20° к эфирному р-ру $CH_2N_2$, выделяют этиловый эфир N-трифторацетил-N-(3-диазо-2-оксопропил)-*n*-аминобензойной к-ты (**VI**), т пл. 88° (из бзл.-петр. эф.). **VI** (из 0,45 *г* **V**) в абс. эфире и 0,14 *г* $C_2H_5SCl$ в эфире смешивают, через 1 час отгоняют эфир, полученный α-хлор-α-этилмеркаптокетон в 5 *мл* лед. $CH_3COOH$ прибавляют к р-ру 0,4 *г* **Ia** и 0,2 *г* $CH_3COONa$ в 30 *мл* 50%-ного спирта, перемешивают 1 час при ~20° и кипятят 2 часа, осадок омыляют в 100 *мл* 0,5 н. NaOH при ~ 20°, подкисляют $CH_3COOH$, выделяют **III**, выход 15%. Ю. Розанова

**34425. Триазины. XVI. Новый синтез триазолов-1,2,4. Грундман, Рец** (Triazines. XVI. A new synthesis for 1,2,4-triazoles. Grundmann Christoph, Rätz Rudi), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 9, 1037-1038 (англ.)

Показано, что *симм*-триазин (**I**) с монохлоргидратами незамещ. и монозамещ. гидразина дает соответствующие триазолы-1,2,4 RNN=CHN=CH (**II**) (N и CH замкнуты в цикл). Вероятно сначала **I** расщепляется с образованием хлоргидрата формамидразона $RHNN{=}CHNH_2 \cdot HCl$ (аналогия с получением хлоргидрата формамидина из **I** и $NH_4Cl$ при кипячении 6 час. в абс. сп.), который реагирует с другой молекулой **I**, подобно диаминам (РЖХим, 1957, 8077), с образованием **II** и $NH_4Cl$. По иному протекает р-ция **I** с дихлоргидратом гидразина, при этом получается дихлоргидрат 2-гидразино-1,2-дигидротриазина-1,3,5. К 0,2 моля **I** в 600 *мл* абс. спирта прибавляют 0,3 моля $NH_2NH_2 \cdot HCl$ и кипятят 8 час., отделяют 16 *г* $NH_4Cl$ до и после прибавления эфира, и фильтрат упаривают в вакууме, выход **II** (R = H) 95%. Аналогично из $CH_3NHNH_2 \cdot HCl$ получают **II** (R=$CH_3$), выход 81%, т. кип. 175—176°, т. пл. 20°, и из $C_6H_5NHNH_2 \cdot HCl$ (нагревание 12 час.) **II** (R = $C_6H_5$), выход 83%, т. кип. 268—270°. Сообщение XV см. РЖХим, 1957, 19234. Б. Д.

**34426. Сопряженные макроциклы. Часть XXVI. Октаметилтетразапорфин. Багьюли, Франс, Линстед, Уолли** (Conjugated macrocycles. Part XXVI. Octamethyltetrazaporphin. Baguley M. E., France H., Linstead R. P., Whalley Margaret), J. Chem. Soc., 1955, Oct., 3521—3525 (англ.)

Нитрилы диметилмалеиновой (**I**) и диметилфумаровой (**II**) к-т превращаются при обработке ROMgJ (R = *н*-$C_4H_9$, *изо*-$C_5H_{11}$; первый лучше из-за больших выходов) в Mg-комплекс октаметилтетразапорфина (**III**; комплекс — **IV**); **II** предпочтительнее для синтеза ввиду его большой доступности. В лед. $CH_3COOH$ **IV** деметаллизируется в **III**, минер. к-ты вызывают частичное или полное разложение макроцикла. Из **III** синтезированы комплексы, аналогичные **IV**, с Ni (**V**), Zn (**VI**) и Cu (**VII**), проявляющие тенденцию давать смешанные кристаллы (СК) с **III**, а также сольватироваться (последнее свойство зависит от природы металла). **V**, следы **VII** и Co-комплекс **III** (**VIII**) синтезированы также из **I** и **II** сплавлением с мочевиной (см. J. Chem. Soc., 1952, 4839). Алкоголяты Na и Li непригодны для синтеза октаметилтетразапорфинов (ОТП) из-за разложения **I** и **II** в щел. среде. Алкоголяты Mg в р-ции с **II** дают более низкий выход **IV**, чем в синтезе с ROMgJ. **I** и **II** образуют пигменты легче, чем нитрил малеиновой к-ты, но труднее, чем фталонитрил, реагируя аналогично 3,4,5,6-тетрагидрофталонитрилу (J. Chem. Soc., 1952, 4846). Образование ОТП из **II** обусловлено, по всей вероятности, превращением его в **I** во время р-ции; **I** полностью изомеризуется под действием *n* = $CH_3C_6H_4SO_3NH_4$ при 200°. Из нитрила фумаровой к-ты пигменты не образуются. Синтезированные ОТП близко напоминают по физ. свойствам, в том числе по спектрам поглощения (сняты в интервале 3000—10000 Å), тетрациклогексенотетразапорфины (ТЦП) (ср. вторую ссылку). Они более стойки к нагреванию и минер. к-там, чем незамещ. тетразапорфины, но недостаточно термически стойки для сублимации. **IV** и ТЦП Mg (**IX**), в отличие от тетразапорфина Mg, разрушаются при трехмесячной инсоляции (в р-ре пиридина). Из продуктов разложения **IV** выделены диметилмалеинимид (**X**) (выход ~50%) и неидентифицированное масло, **IX** превращается в 3,4,5,6-тетрагидрофталимид. Строение ОТП вытекает, помимо их сходства с ТЦП, из данных окисления **III** $CrO_3$ в $H_2SO_4$. При этом выделен с выходом 80% **X**, что указывает на отсутствие в **III** новых C—C-связей; содержание N в прочих продуктах окисления соответствует четырем аза-связям. При окислении **III** $Co(SO_4)_2$, вероятно затрагиваются также двойные связи **X**. К эфирному р-ру $CH_3MgJ$ (3 *г* Mg) медленно прибавляют 75 *мл* сухого *н*-$C_4H_9OH$, по испарении эфира вносят 12 *г* **II** и кипятят 6 час. Упаривают *н*-$C_4H_9OH$ под вакуумом и остаток экстрагируют *н*-$C_5H_{11}OH$. Выход монопентанолята **IV** (**XI**) 55%; нагреванием **XI** при 185/10$^{-5}$ *мм* получен **IV**. С абс. спиртом **IV** дает этанолят (~$2C_2H_5OH$). Кипятят 15 мин. 8,4 *г* **XI** в 50 *мл* лед. $CH_3COOH$ и разбавляют 200 *мл* воды. Осадок экстрагируют хлорбензолом. Выход **III** 65%. 1,0 *г* **III** экстраги-

руют кипящим *о*-дихлорбензолом (60 *мл*), содержащим безводн. $NiCl_2$ (10 *г*), и по окончании экстракции кипятят р-р 1 час. Отфильтрованный **II** отмывают водой от $NiCl_2$ и экстрагируют хлорбензолом. Выход **V** 78%. Аналогично из 1,0 *г* **III** и 10 *г* $(CH_3COO)_2Zn$ получен **VI**, выход 79%, кристаллизуется из пиридина с $\sim 1C_5H_5N$. Перекристаллизацией фталоцианина Zn из пиридина получен его сольват с $1C_5H_5N$, устойчив при 120°/10 *мм*; приведены $\lambda_{макс}$ (в пиридине). При кипячении **III** с $NiCl_2$ или $(CH_3COO)_2$ Zn в *о*-дихлорбензоле бразуются СК **V**, соответственно, **VI** с **III**. Кипячением (3 часа) 100 *мг* **III** с 1 *г* Cu-бронзы в 50 *мл* *о*-дихлорбензола (обработка, как для **V**) получают **VII** с выходом 42%. При проведении р-ции в хлорбензоле образуются СК **III** с **VII**. Размешивают 4 часа при 155—160° смесь 1,06 *г* **I**, 5,0 *г* мочевины, 0,5 *г* $NiCl_2$, 0,1 *г* $(NH_4)_2MoO_4$ и 6 *мл* нитробензола, обрабатывают 100 *мл* 0,5 н. HCl и нитробензол отгоняют с паром. Отфильтрованный остаток размешивают 15 мин. при 60° с 0,5 н. NaOH и экстракцией сухого остатка *о*-дихлорбензолом выделяют **V** (выход 12%). Аналогично с 0,5 *г* безводн. $CoCl_2$ получен **VIII**, выход 9%. Приведены $\lambda_{макс}$ для **III**—**VIII** в видимой области. Часть XXV см. РЖХим, 1956, 35899. А. Точилкин

**34427. Сопряженные макроциклы. Часть XXVII. Образование тетразапорфинов из имидинов. Трибензтетразапорфин. Элвидж, Линстед** (Conjugated macrocycles Part XXVII. The formation of tetrazaporphins from imidines. Tribenzotetrazaperphin. Elvidge J. A., Linstead R. P.), J. Chem. Soc., 1955, Oct., 3536—3544 (англ.)

Поскольку имидины 1,2-дикарбоновых к-т (И) выступают как в дииминной, так и в иминоаминной формах (И ряда янтарной к-ты также — в виде 2,5-диаминопирролов), для них мыслима самоконденсация, ведущая либо к продуктам линейной поликонденсации, либо к макроциклам, в особенности типа тетразапорфина (I). На основании этого постулированы возможные типы конденсации, ведущие к склету **I** различной устойчивости, обусловленной степенью насыщенности (СН) макроциклич. системы. а) Самоконденсация И (насыщ., ненасыщ. или ароматич.) с образованием системы типа **I** со сравнительно неблагоприятной СН (дегидросистема). Образование самого **I** возможно только при участии дополнительных процессов окисления — восстановления. б) Конденсация И (одинаковых или различных) с разной СН, ведущая к системе **I** или к дигидро- либо тетрагидросистемам без участия вспомогательных окислительно-восстановительных процессов. Из (а) и (б) следует, что для неодинаковых И различной СН предпочтительнее не самоконденсация, а конденсация различных И, преимущественно 3 молекул ненасыщ. или ароматич. И с 1 молекулой насыщ. И (образование полностью «ароматич.» системы); при мол. отношении 2 : 2 должна образовываться дигидросистема, при соотношении 1 : 3 тетрагидросистема. Данные р-ции могут осложняться побочными процессами, в особенности окислительно-восстановительными. Эксперим. проверка в основном подтвердила приведенные теоретич. соображения. При самоконденсации дииминоизоиндолина (II) в отсутствие р-рителя происходит разложение **II** до фталонитрила (III) и $NH_3$ при кипячении **II** в $C_4H_9OH$ (100 мин.) и этиловом эфире этиленгликоля (20 час.) образуются лишь следы фталоцианина (**IV**) (в последнем случае выделен также трицианкиафенин). В присутствии доноров водорода выход **IV** заметно улучшается. Так, при кипячении (3,5 часа) **II** в $C_4H_9OH$ в присутствии сукцинонитрила выход **IV** 34%, при кипячении в тетралине (100 мин.) выход 45%. Напротив, в нитробензоле (кипячение 100 мин.) **IV** почти не образуется. Указанные процессы могут служить для синтеза, не содержащего металла **IV**, однако синтез с солями металлов значительно эффективнее. Напр., при смешении горячих р-ров **II** и $NiCl_2$ в формамиде немедленно образуется Ni-комплекс **IV** с выходом 96%; из **II** и Cu (5 мин. кипячения в $C_4H_9OH$) Cu-комплекс **IV** получен с выходом 24%. Образования **I** из сукцинимидина (**V**) (нагревание в различных р-рителях в присутствии мягких дегидрирующих агентов) не происходит. Однако при нагревании **V** с $(HCOO)_2Mg$ получен с низким выходом Mg-комплекс **I** (**VI**). Данный синтез по затратам времени и труда (3 стадии, исходя из акрилонитрила) предпочтительнее синтеза **I** из нитрила малеиновой к-ты (4 стадии, исходя из малеинового ангидрида). При взаимодействии **V** с **II** в спирте или $C_4H_9OH$ образуется трибензтетразапорфин (**VII**) наряду с **IV**, **I** и гидрированным пигментом (неустойчив; $\lambda_{макс}$ 721, 752 *мμ*); кроме того, образуется значительное кол-во углеподобного продукта поликонденсации. Разделение продуктов р-ции достигнуто многократной экстракцией и хроматографией. Наилучший выход **VII** получен при мол. отношении **II** к **V** 3 : 1 (приведены также опыты с мол. отношением 2 : 2 и 1 : 3). **VII** по свойствам является промежуточным между **IV** и **I**. Он более растворим в органич. р-рителях (1—10 *мг/л* для $C_6H_6$, анизола, пиридина, морфолина), чем **IV**. В р-рах **VII** растворимость **IV** повышается, вероятно, за счет ассоциации между молекулами **IV** и **VII**. Они образуют также смешанные кристаллы. Строение **VII** вытекает из данных анализа, способности давать комплексы с 2-валентными металлами (с координационным числом 4), из сходства спектра поглощения со спектрами тетразопорфинов и из результатов окислительного расщепления. При окислении с помощью $Ce(SO_4)_2$ затрачивается 1 атом O на на 1 моль **VII**. При окислении **VII** $H_2O_2$ в конц. $H_2SO_4$ выделены фталимид (выход 82%) и фталевая к-та в кол-ве, соответствующем трем бенз-остаткам в молекуле (сравнительно с окислением **IV**, где выделены те же продукты в кол-ве, отвечающем четырем бенз-остаткам). Продуктов окисления пиррольного ядра **VII** не выделено (кроме смолы). Кипятят 15 мин. смесь 1 *г* **V**, 10 *г* $(HCOO)_2Mg$, 50 *мл* нитробензола и 50 *мл* этилового эфира гликоля и по охлаждении фильтруют. Фильтрат частично упаривают при 100°/20 *мм* и остаток пропускают через $Al_2O_3$. Адсорбент промывают $C_6H_6$ и **VI** вымывают смесью $CH_3OH$-$C_6H_6$ (1 : 5), выход 3% (~70%-ной чистоты). Обработкой $CH_3COOH$ **VI** (69 *мг*) переведен в **I** (8 *мг*). Кипятят 48 час. 1 *г* **V** с 4,3 *г* **II** в 40 *мл* спирта и продукт (4,2 *г*) исчерпывающе экстрагируют горячей смесью $CH_3OH$, ацетона и спирта (50, 50, и 30 *мл*). Неочищ. пигмент (3,0 *г*) исчерпывающе экстрагируют $C_6H_6$ и затем хлорбензолом (8 раз), получая **VII** (156,5 *мг* из $C_6H_6$, 419 *мг* из $C_6H_5Cl$), загрязненный **III**. Для дальнейшей обработки обе фракции смешивают. 20 *мг* **VII** в 2 *л* $C_6H_5Cl$ хроматографируют на слизевой или, лучше, на винной к-те (гидрата), причем **IV** вымывается первым ($C_6H_5Cl$). Для полного освобождения от **III** полученный **VII** (10 *мг*) хроматографируют в 2 *л* $C_6H_6$ на винной к-те, выход **VII** 90%. 20 *мг* **VII** в 2 *л* $C_6H_5Cl$ окончательно хроматографируют на кизельгуре (промывка $C_6H_5Cl$), получая чистый **VII**, т. разл. ~ 400° (из $C_6H_5Cl$, экстракцией). При сублимации (350°/15—20 *мм*, 3 часа) **VII** частично разлагается до **III** и **IV**. $\lambda_{макс}$ в A (в $C_6H_5Cl$; $\varepsilon$ — в скобках): 3490 (59 600), 5660, 22 900), 5940 (69 000), 6750 (78 300); $\lambda_{\text{т н}}$ 6500 (12 500). Приведены кривые спектров поглощения (в интервале 3000—7000 A) **I** (в $C_6H_5Cl$), **IV** (в хлорнафталине) и **VII** (в $C_6H_5Cl$). А. Точилкин

**34428. Циклизация 2-бензамидо-3-хлорпропионгидроксамовой кислоты. Ратуи, Беар** (Cyclisation de l'acide benzamido-2 chloro-3 propionhydroxamique.

Ratouis Roger, Behar Robert), C. r. Acad. sci., 1956, **243**, № 14, 966—968 (франц.)

2-бензамидо-3-хлорпропионгидроксамовая к-та (I) циклизуется в водно-щел. среде по двум направлениям. В присутствии 1 моля KOH образуется через форму $C_6H_5CONHCH(CH_2Cl)COHNO$-4-бензамидоизоксазолидон -3 (II), причем 50% I выпадает из р-ра по мере р-ции вследствие нейтр-ции K-соли I образующимся II, переходящим при этом в K-соль. При этом pH за 15 час. падает от 10 до 6,5 (p*K* I 9,8; II, 5,8). В присутствии 2 молей KOH I дает через енольную форму $C_6H_5C(O^-)=NCH(CH_2Cl)CONHO^-$ (A) 2-фенил-4-карбогидроксамидоксазолин-2, кроме небольшого кол-ва II. Постепенным добавлением 2 молей KOH к I (поддержание pH ниже p*K* I) удается получить почти исключительно II (подавляется образование A). А. Т.

**34429. Синтез 6-метокси-2(3)-бензоксазолинона. Хиэтала, Вальрос** (The synthesis of 6-methoxy-2(3)-benzoxazolinone. Hietala Pentti K., Wahlroos Örn), Acta chem. scand., 1956, **10** № 7, 1196—1197 (англ.)

Строение 6-метокси-2(3)-бензоксазолинона (I), обладающего фунгицидной активностью, подтверждено следующим синтезом. K-соль *n*-бензолазорезорцина метилируют (3 часа) 2-молями $CH_3J$ и получают 4-фенилазо-3-оксианизол, выход 14%, который восстанавливают в атмосфере $CO_2$ в кипящем спирт. р-ре избытком насыщ. водн. р-ра $Na_2S_2O_4$; смесь нейтрализуют $BaCO_3$, упаривают досуха, эфиром извлекают 4-амино-3-оксианизол, обрабатывают его 10-кратным кол-вом лед. $CH_3COOH$ и пропускают фосген до растворения осадка. Р-р упаривают в вакууме, остаток растворяют в горячей воде, обесцвечивают углем и получают I, выход 15%, т. пл. 156° (из сп.); $\lambda_{макс}$ (в воде) 229—230 и 285—286 *мμ*, ацетильное производное, т. пл. 150°. Б. Дубинин

**34430. О производных 1,3-оксазина. XIII. Получение и свойства 3-бензил-4,4,6-триметилтетрагидро-1,3-оксазина. Урбанский, Гац-Хылинская** (O pochodnych 1,3-oksazyny. XIII. Otrzymanie i własności 3-benzylo-4,4,6-trójmetylotetrahydro-1,8-oksazyny. Urbański Tadeusz, Gac-Chylińska Barbara), Roczn. chem., 1956, **30**, № 1, 195—199 (польск.; рез. англ.)

В продолжение прошлых работ (см. сообщение XII, РЖХим, 1957, 30665), действием окиси мезитила на бензиламин получен аминокетон $(CH_3)_2C(NHCH_2C_6H_5)$-$CH_2COCH_3$ (I); восстановлением I 4,5%-ной амальгамой Na получен 1,3-диметил-3-бензиламинобутанол (II), т. кип. 163—165°/20 *мм*; хлоргидрат, т. пл. 177—179° (из сп.); пикрат, т. пл. 153—154 (из сп.). II приготовлен также действием бензилхлорида на 1,3-диметил-3-аминобутанол (нагревание до кипения). II взаимодействует с 35%-ным формальдегидом (перемешивание 3 часа), образуя 3-бензил-4-,4,6-триметилтетрагидро-1,3-оксазин (III), т. пл. 51—52° (из сп.); хлоргидрат, т. пл. 250° (разл.; из сп.); пикрат, т. пл. 180—183° (разл.; из сп.). При гидролизе HCl (к-той) III ведет себя аналогично 2-арил-4,4,6-триметилтетрагидро-1,3-оксазинам, описанным ранее (см. сообщение XII). При нагревании с водой хлоргидрат III дает HCHO и исходный II. W. Lewenstein

**34431. Химия этиленимина. II. Раскрытие кольца в 2,2-диметил-1-(N-фенилтиокарбамил)-этиленимине. Дёйч, Фанта** (Chemistry of ethylenimine. II. Ring-opening of 2,2-dimethyl-1-(N-phenylthiocarbamyl) aziridine. Deutsch Albert S., Fanta Paul E.), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 8, 892—895 (англ.)

Из 1-(N-фенилтиокарбамил)-этиленимина (I), а также из N-(2-оксиэтил)-N′-фенилтиомочевины (II) при нагревании с конц. HCl гладко образуется 2-фениламинотиазолин-2 (III) (Cabriel S., Stelzner R., Ber., 1895, **28**, 2929, ошибочно приняли I за N-фенил-N′-винилтиомочевину). Однако, 2,2-диметил-1-(N-фенилтиокарбамил)-этиленимин (IV) и N-(2-окси-2-метилпропил)-N′-фенилтиомочевина (V) в этих условиях наряду с 2-фениламино-5,5-диметилтиазолином-2 (VI) дают продукты расщепления — изомасляный альдегид (VII) и фенилтиомочевину (VIII). Обработкой IV HCl (газом) или кратковременно HCl (к-той) получена N-(2-хлор-2-метилпропил)-N′-фенилтиомочевина (IX), строение которой доказано расщеплением конц. HCl в смесь VI—VIII. Таким образом, в IV разрывается в первую очередь связь $C_{(2)}$—N (третичный C). Данные превращения объясняются образованием промежуточного карбониевого иона $(CH_3)_2C^+CH_2NHC(S)NHC_6H_5$ (X) (постулируется $S_N1$-механизм), обратимо переходящего под действием $Cl^-$ в IX; расщепление IX и X до VI—VIII посредством HCl объясняется меньшей устойчивостью первых (VI не изменяется при кипячении 3 часа с 12 н. HCl). Образование VII и VIII, повидимому, происходит путем гидролиза промежуточного соединения $(CH_3)_2CHCH=NC(S)NHC_6H_5$ [таутомер виниламина $(CH_3)_2C=CHNHCSNHC_6H_5$], образованного потерей протона от X (без циклизации X). При длительном кипячении с $CH_3OH$ IV расщепляется по обеим этилениминным C—N-связям с образованием N-(2-метокси-2-метилпропил)-N-фенилтиомочевины (XI) (разрыв связи $C_{(2)}$—N) и 2-фениламино-4,4-диметилтиазолин-2 (XII) (разрыв связи $C_{(3)}$—N). Строение XI доказано расщеплением HCl (к-той) в VI, VII и VIII. Для идентификации XII он синтезирован действием конц. HCl на N-(1,1-диметил-2-оксиэтил)-N′-фенилтиомочевину (XIII), причем побочно образуется VII, вероятно, за счет расщепления катиона $(CH_3)_2C(CH_2OH)$-$NHC^+(SH)NHC_6H_5$. Полученные результаты заметно отличаются от данных гидролиза 2,2-диметилэтиленимина HCl (к-той) (РЖХим, 1956, 71567) (преобладание продукта расщепления первичной C—N-связи этиленимина). На направление раскрытия этилениминного цикла, очевидно, существенно влияет характер заместителя при N. К размешенному р-ру 0,06 моля этиленимина в 85 *мл* эфира с т-рой 0° прибавляют 1 *экв* $C_6H_5NCS$ (XIV) и оставляют на 15 мин. (охлаждение). Выход I 71%, т. пл. 77—79 (из эф.). Аналогично синтезирован IV, выход 61%, т. пл. 91—92°. II синтезирован из этаноламина и XIV. Нагревают 1,5 часа р-р 0,0575 моля I в 30 *мл* 12 н. HCl, разбавляют 25 *мл* воды, экстрагируют эфиром, кислый р-р подщелачивают 10%-ным NaOH и экстрагируют эфиром III, выход 91%, т. пл. 158—160° (из $CH_3OH$). Выход III из II (аналогично проведенная р-ция) 90%, альдегидов при расщеплении I и II HCl (к-той) не найдено (проба с 2,4-динитрофенилгидразином). Кипятят р-р 0,0058 моля IV в 35 *мл* 12 н. HCl, из отгона выделяют VII в виде 2,4-динитрофенилгидразона (ДНФГ), выход 47—52%, и из остатка выделяют часть VIII и VI. Хроматографией на $Al_2O_3$ из остатков от очистки VI (в лигр.-$C_6H_6$, 1 : 1) выделено дополнительное кол-во VIII (общий выход 48%), и VI (в $C_6H_6$-эф., 20 : 1), общий выход 30%, т. пл. 153—154° (из $CH_3OH$). V получена из 1-амино-2-метилпропанола-2 и XIV. При обработке V HCl аналогично IV с 20 *мл* 12 н. HCl (8 мин.) и экстракцией смеси эфино 57—58, 48 и 31%. В р-р 1,27 *г* IV в абс. эфире пропускают (~20°, 45 мин.) HCl, из эфирного р-ра, промытого водн. NaOH и водой, выделяют IX, выход 20%, т. пл. 130—131° (из ацетона-лигр.). Кипячением 464 *мг* IV с 20 *мл* 12 н. HCl (8 мин.) и экстракцией смеси эфиром выделено 182 *мг* неочищ. IX. При обработке IX (120 *мг*) 12 н. HCl (8 *мл*) выход VI, VII и VIII, соответственно, 26, 52 и 52%. Кипятят 7 дней р-р 1,40 *г* IV в 35 *мл* безводн. $CH_3OH$, упаривают $CH_3OH$, из масла экстрагируют эфиром XI, выход очищ. 7%,

т. пл. 115—116° (из ацетона-лигр.), и **XII** (экстракция 10%-ной HCl), выход 1,5% (очищ.), т. пл. 151—153° (из $CH_3OH$). Из 2-амино-2-метилпропанола-1 и **XIV** синтезирован **XIII**, т. пл. 127—128° (из $CH_3OH$). Нагреванием р-ра 1,030 *г* **XIII** в 35 *мл* 12 н. HCl (1,25 часа) получен **XII**, выход 44%, т. пл. 156,5—157° (из $CH_3OH$), и **VII**, выход 7% (в виде ДНФГ). Для **VI** и **XII** приведены кривые ИК-спектров в $CCl_4$. Все т-ры плавления исправлены. Сообщение I см. J. Amer. Chem. Soc., 1952, 74, 3007. А. Точилкин

**34432. Производные 4,5-дигидронафто-(1,2)-тиазолтиола-2 и *симм*-триазинов. Д'Амико, Харман** (Derivatives of 4,5-dihydronaphtho (1,2) thiazole-2-thiol and -s-triazines. D'Amico John J., Harman Marion W.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 20, 5345—5348 (англ.)

Действием $H_2NCSSNH_4$ на 2-бромтетралон-1 (**I**) получен 4,5-дигидронафто-(1,2)-тиазолтиол-2 (**IIa**), из которого с целью испытания в качестве ускорителей при вулканизации каучука, приготовлены различные S-производные (**IIб — н**) (где **а** R=H, **б** $R = (C_2H_5)_2NC(=S)$, **в** $R = C_6H_{11}NH$, **г** $R = n\text{-}HOC_6H_4O$, **д** $R = 2,4\text{-}(O_2N)_2C_6H_3$, **е** $R = (CH_3)_2NCH_2CH_2$, **ж** $R = NCCH_2CH_2$, **з** $R = (CH_3CO)_2CH$, **и** $R = CH_3COCH_2$, **к** $R = CH_3COCHCOOC_2H_5$, **л** $R = CH_2 = CHCH_2$, **м** $R = CH_3CCl = CHCH_2$, **н** $R = CH_2CClCH_2$). Р-цией хлорида циануровой к-ты (**III**) с солями диалкилдитиокарбаминовой к-ты (**IV**, к-та) получены производные *симм*-триазина общей ф-лы

N SR S II

RC=NCR'=NCR'=N (**Va — е**), где **а** $R = (CH_3)_2N$, $R' = (CH_3)_2NCSS$; **б** $R = R' = (C_2H_5)_2NCSS$; **в** $R = R' = [(CH_3)_2CH]_2NCSS$; **г** $R = (CH_3)_2N$, $R' = (CH_3)_2NCS$; **д** $R = (C_2H_5)_2N$, $R' = (C_2H_5)NCSS$; **е** $R = [(CH_3)_2CH]_2N$, $R' = [CH_3)_2CH]_2NCSS$. К 3 молям $H_2NCSSNH_4$ в 1500 *мл* спирта прибавляют 2,85 моля **I** (повышение т-ры от 26° до 73°), размешивают 18 час., нагревают при 75—78° 2 часа и при 10° отфильтровывают **IIa**, выход 80,5%, т. пл. 206—208° (из сп.). К 0,114 моля **IIa** в 200 *мл* воды прибавляют (25—30°, 40 мин.) р-р 0,125 моля $(NH_4)_2S_2O_8$ в 70 *мл* воды и через 2 часа отделяют 2,2'-дитиобис-(4,5-дигидронафто-(1,2)-тиазол), выход 96,5%, т. пл. 125—126° (из сп.). Из **IIa**, KOH и N,N-диэтилтиокарбамоилхлорида (по 0,2 моля) в 750 *мл* ацетона (прибавление по каплям, размешивание 5 час.) при выливании фильтрата в 700 *мл* воды получают **IIб**, выход 98,5%, т. пл. 117—118° (из сп.). Р-р 32,4 *г* $J_2$ и 34,8 *г* KJ в 420 *мл* воды прибавляют (25—30°, 1,5 часа) к р-ру 24 *г* **IIa**, 35,2 *г* 25%-ного NaOH и 108,9 *г* циклогексиламина в 100 *мл* воды и через 1 час экстрагируют эфиром **IIв**, выход 86%, т. пл. 74—76° (из сп.). Из **IIa** и бензохинона в $CH_3OH$ (5—10°, 2 часа, нагревание до 60° и выливание в воду) получают **IIг**, выход 90,5%, т. пл. 236—238° (из хлф.). Из **IIa**, KOH (по 0,0914 моля) и 0,0305 моля **III** в 700 *мл* ацетона (прибавление по каплям, затем 50—55°, 5 час.) получают 2,4,6-три-(4,5-дигидронафто-(1,2)-тиазол-2-илтио)-*симм*-триазин, выход 98,5%, т. пл. 238—239° (из бзл.). К 20 *г* **IIa**, 14,6 *г* 25%-ного NaOH в 2 *л* воды прибавляют при 80° 6,2 *г* $ZnCl_2$ в 100 *мл* воды, через 2 часа отделяют Zn-соль **IIa**, выход 99%, т. пл. 180—190° (разл.). Из **IIa**, KOH и 2,4-динитрохлорбензола в ацетоне (50—56°, 5 час.) выделяют **IIд**, выход 80,5%, т. пл. 173—174° (из этилацетата). Аналогично из β-диметиламиноэтилхлорида в воде получают **IIе**, выход 82,5% (масло), и из 2-хлорпропионитрила в воде (50—60°, 2 часа и 25—30°, 3 часа; добавляют эфир, отделяют неизмененный **IIa**) выделяют **IIж**, выход 85,2% (масло). К **IIa** и KOH (по 0,2 моля) в 500 *мл* ацетона прибавляют по каплям 1,4-дихлор-2-бутин или 1,4-дихлор-2-бутен (по 0,1 моля), нагревают при 50—56° 24 часа и выливают на 500 *г* льда, отделяют 2,2'-(2-бутиниленди тио)-*бис*-4,5-дигидронафто-(1,2)-тиазол, выход 98,2%, т. пл. 145—146° (из этилацетата) или 2,2'-(2-бутениленди тио)-*бис*-4,5-дигидронафто-(1,2)-тиазол, выход 98,5%, т. пл. 113—114° (из сп.) соответственно. Из 3-хлорпентандиона-2,4, хлорацетона, этилового эфира α-хлорацетоуксусной к-ты и K-соли **IIa** (размешивание в ацетоне 5 час.) выделяют соответственно **IIз**, выход 90,5%, т. пл. 105—106° (из сп.); **IIи**, выход 91,1%, т. пл. 68—69° (из сп.); **IIк** (ацетон отгоняют в вакууме и экстрагируют эфиром), выход 90,3%, масло. Аналогично из аллилхлорида, 1,3-дихлорбутена-2 и 2,3-дихлорпропена-1 (55—56°, 5 час.) получают соответственно: **IIл** (отгонка ацетона в вакууме), выход 96,5%, масло; **IIм**, выход 88%, т. пл. 63—65°; **IIн**, выход 98,7%, т. пл. 60—61° (из сп.). 1 моль соли **IV** растворяют при 56° в 1 *л* ацетона и прибавляют по каплям р-р 0,33 моля **III** в 500 *мл* ацетона, нагревают (55—56°, 5 час.), фильтруют горячим, упаривают в вакууме до 100 *мл* и добавлением 200 *мл* гептана осаждают **V** (в случае **Ve** охлаждают до 25° и отфильтровывают в-во). Перечисляются соль **IV**, **V**, выход в %, т. пл. в °C: $(CH_3)_2NCSSNa$, **а**, 48, 172—173° (из диоксана); $[(C_2H_5)]_2NCSSK$, **б**, 39,5 136—137°; $[(CH_3)_2CH]_2NCSSK$, **в**, 31,4, 119—120° (из диоксана); $(CH_3)_2NCSSNH_2(CH_3)_2$, **г** (а не **Va**, как утверждали ранее, см. Orthner L. и др., пат. США 2061520) 84,3, 163—164 (из бзл.); $(C_2H_5)_2NCSSNH_2(C_2H_5)_2$, **д**, 56,9, 115—116 (из сп.); $[(CH_3)_2CH]_2NCSSNH_2[CH(CH_3)_2]_2$, **е**, 39,9, 218 (из диоксана). Б. Дубинин

**34433. Исследование производных тиазола. VI. Конденсация N-хлорацетиланилина с тиомочевинами и тиосемикарбазидами. Танияма, Юса. VII. Продукт конденсации и строение 2-гидразона-4-тиазолидона. Танияма, Ясуи** (チアゾール誘導體の研究. 第6報. N-クロルアセチル-アニリンとチオ尿素ゐびチオセミカルバジド類の縮合.谷山兵三,遊武彥佐.第7報.2-Hydrazeno-4-thiazolidoneの縮合生成物ゐび構造補遺.谷山兵三,安井凡平),藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1955, 75, № 1, 5—7; № 2, 200—203 (япон.; рез. англ.)

*VI*. Взаимодействием N-хлорацетанилина (**I**) с фенил- и дифенилтиомочевиной (**II**) (в сп.) получают 2-фенилимино- и 2-фенилимино-3-фенилтиазолидон-4 (**III**) соответственно с одновременным выделением анилина (**IV**) и HCl. Из факта, что N-хлорацетил-*n*-нитроанилин с **II** также дает **III** (при этом выделяются *n*-нитроанилин и HCl), следует, что **IV** образовался за счет **I**. Аналогично **I** с тиосемикарбазидом и фенилтиосемикарбазидом дает соответственно *бис*-(4-оксотиазолидилиден-2)-гидразин (**V**) и 2-фенилгидразонотиазолидон-4. Высказано предположение, что **V** образуется путем конденсации 2 молей промежуточного в-ва — 2-гидразоно-тиазолидона-4 (**VI**).

*VII*. Нагревание **VI** приводит к в-ву с т. пл. 325° (разл.), которому приписано строение *бис*-(4-оксотиазолидилиден-2)-гидразона (**VII**), полученного ранее (Stephen, Wilson., J. Chem. Soc., 1928, 1418) конденсацией этилового эфира хлоруксусной к-ты с гидразодитиодикарбамидом. Строение **VII** подтверждено его образованием при р-ции $N_2H_4$ с 2-тиотиазолидоном-4 (с выделением $H_2S$), а также тождественностью 3-алкилпроизводных **VII** (**VIII**) с **VIII** из **VII**, полученного встречным синтезом. Сделано предположение о механизме образования **VII** как р-ции бимолекулярной конденсации **VI** с последующим выделением $N_2H_4$. Сообщение V см. РЖХим, 1956, 22482. С. Гурвич

**34434. О реакции взаимодействия ацилсульфанилилхлорида с 2-аминотиазолом. II. Изучение взаимодействия карбометоксисульфанилилхлорида с 2-амино-**

тиазолом. **Ясницкий Б. Г., Дольберг Е. Б.**, Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 10, 2859—2862

Изучена р-ция ацилирования 2-аминотиазола (I) карбометоксисульфанилилхлоридом (II), которая проходит одновременно по трем основным направлениям, согласно ранее приведенной схеме (см. сообщение I РЖХим, 1957, 11786). Применение индифферентных р-рителей ($C_6H_5Cl$ и $C_2H_4Cl_2$) и I в качестве HCl-отнимающего агента позволяет избежать побочных р-ций. К 100 *мл* безводн. $C_6H_5Cl$ и 0,05 моля I прибавляют 0,025 мол. II при 50°, перемешивают 15 мин., выделяют (см. ссылку) карбометоксисульфанилиламинотиазол (III), выход 18%, и ди-(карбометоксисульфанилил)-аминотиазол (IV), выход 38,3%. Установлено, что соотношение III и IV зависит от т-ры и времени процесса и меньше — от природы инертного р-рителя. Основным продуктом при 25° является **IV**, а при 100° и выше — **III**. С повышением т-ры до 130° возрастает не только относительное кол-во III, а также общий выход. Оптимальным временем является время достижения наибольшего использования I. Ю. Розанова

**34435. Тиазолкарбоцианины с арильными радикалами в тиазольных ядрах I. 4,4'-диарилтиазолкарбоцианины. Сыч Е. Д.**, Укр. хим. ж., 1956, **22**, вып. 1, 80—83

Описан синтез 4,4'-диарилтиазолкарбоцианинов: $[SCH{=}CRNR'{=}CCH{=}CACH{=}CHR'CR{=}CHS]^+X^-$ (I). Показано, что введение арильных радикалов независимо от их строения вызывает одинаковый, при этом небольшой сдвиг $\lambda_{макс}$. Автор объясняет это наличием пространственных препятствий в молекуле красителя. Смесь 4,3 *г* β-хлорацетонафтона и 1,72 тиоацетамида (II) нагревают 1 час. при 100°, промывают $C_6H_6$, 2-метил-4-(β-нафтил)-тиазол выделяют щелочью, выход 86%, т. пл. 89° (из сп.); йодметилат (действием $(CH_3)_2SO_4$, затем KJ), т. пл. 220° (из воды); йодэтилат (III) (нагреванием с $(C_2H_5)_2SO_4$ 7 час. при 130—140°, затем KJ), т. пл. 187° (из водн. сп.). Аналогично получают 2-метил-4-(α-нафтил)-тиазол, т. кип. 180—183°/6 *мм*; йодэтилат (IV) (нагреванием с $C_2H_5J$ 140°, 11 час.), выход 64%, т. пл. 217—218° (из водн. сп.). К смеси 15 *г* дифенила, 12 *г* $CH_2ClCOCl$ (V) в 100 *мл* $CS_2$ при 0—5° добавляют 15 *г* $AlCl_3$ и нагревают 10—15 мин. при 100° через 24 часа разлагают водой, выход хлорметил-*п*-ксенилкетона (VI) 70%, т. пл. 125° (из бзл.). 2 *г* **VI** и 0,7 *г* **II** нагревают при 100° 3 часа, растворяют в $CH_3COOH$ и осаждают водой, выход 2-метил-4-(*п*-ксенил)-тиазола 1,8 *г*, т. пл. 115—116° (из лигр.); йодэтилат (**VII**) (нагревание с $CH_3C_6H_4SO_2$-$C_2H_5$ (**VIII**), затем KJ), выход 40%, т. пл. 222° (из сп.); хлорфенилат (**IX**) получают из 2,3 *г* **VI** и 1,51 *г* тиоацетанилида нагреванием при 100° 3 часа; действием KJ получают йодфенилат, т. пл. 240° (из сп.). К 30 *г* аценафтена и 22 *г* **V** в 180 *мл* $CS_2$ при 10° добавляют 30 *г* $AlCl_3$, размешивают 2 часа. Через 24 часа разлагают водой, осадок высушивают, экстрагируют $CH_3OH$, получают 80% 5-хлорацетилаценафтена (X), т. пл. 94°. 7,4 *г* **X** и 2,4 *г* **II** нагревают при 100° подщелачивают, извлекают эфиром, после отгонки эфира получают 2,5 *г* 2-метил-4(5'-аценафтенил)-тиазола, т. пл. 93—94° (из $CH_3OH$). Этил-*п*-толуолсульфонат (XI) (нагревание с **VIII**, 130—140°, 2 часа) превращают в йодэтилат, т. пл. 186° (из водн. $CH_3OH$). 0,2 *г* **III**, 0,2 *г* ортомуравьиного эфира (**XII**) и 2 *мл* $C_5H_5N$ кипятят 1 час. Смесь разбавляют водн. спиртом, получают **I** (R = β-нафтил, R' = $C_2H_5$, A = H, X = J), т. пл. 215—216° (из сп.), $\lambda_{макс}$ 560 *мμ*. 0,4 *г* **IV**, 0,5 *г* **XII** и 2 *мл* $C_5H_5N$ кипятят 1 час, осаждают эфиром **I** (R = α-нафтил, R' = $C_2H_5$, A = H, X = J), выход 30%, т. пл. 190 (из водн. сп.), $\lambda_{макс}$ 560 *мμ*. 0,3 *г* **VII** и 0,3 *г* **XII** и 1 *г* $C_5H_5N$ нагревают 40 мин., получают 22% **I** (R = *п*-ксенил, R' = $C_2H_5$, A = H, X = J), т. пл. 222°, $\lambda_{макс}$560 *мμ*. Нагревают 0,8 *г* **XI** 1 *г* **XII** 1 *мл* $C_5H_5N$ и 1 *мл* $(CH_3CO)_2O$ при 115° 45 мин. обрабатывают KJ, получают **I** (R = 5-аценафтенил, R' = $C_2H_5$, A = H, X = J). Краситель очищают хроматографированием на $Al_2O_3$ в $CHCl_3$, т. пл. 201°, $\lambda_{макс}$ 560 *мμ*. 0,7 *г* **IX** 0,7 *г* **XII** 1,5 *г* $C_5H_5N$ с 1 каплей $(CH_3CO)_2O$ нагревают 1 час при 115°, получают 10% **I** (R = *п*-ксенил, R' = $C_6H_5$, A = H, X = Cl), т. пл. 233°, $\gamma_{макс}$570 *мμ*. Нагревают 1 час 0,8 *г* **XI**, 1 *г* ортоуксусного эфира, 1 *мл* $C_5H_5N$ и 2 капли $(CH_3CO)_2O$ при 130°, добавляют $NaClO_4$, очищают повторным осаждением из спирт. р-ра смесью эфира и воды, выход **I** (R = 5-аценафтенил, R' = $C_2H_5$, A = $CH_3$, X = $ClO_4$) 26%, т. пл. 200—201°, $\lambda_{макс}$ 533 *мμ*. Е. Сыч

**34436. Тиазолокарбоцианины с арильными радикалами в тиазольных ядрах. II. 5,5'-ди- и 4,4',5,5'-тетраарил тиазолокарбоцианины. Сыч Е. Д.**, Укр. хим. ж., 1956, **22**, № 2, 217—222

Описан синтез тиазолокарбоцианинов: $[SCR{=}CR'NR''{=}CCH{=}CACH{=}CNR''CR'{=}CRS]^+X^-$, где R = арил, R' = H (I) или R = R' = арил (II), для **I** и **II** R'' = $CH_3$, $C_2H_5$; A = H, $CH_3$, $C_2H_5$; X = анион. Показано, что вследствие пространственных помех красители **II** поглощают в более коротковолновой части спектра, чем соответствующие красители **I**. 7,9 *г* β-хлорацетонафтона в 25 *мл* $CHCl_3$ смешаны с 6 *г* уротропина (**III**) в 10 *мл* $CHCl_3$. Через день уротропиновый комплекс (**IV**) отфильтрован, выход 89%. 10 *г* **IV** смешаны с 80 *мл* спирта и 8,5 *мл* конц. HCl. Через 4 дня осадок отфильтрован, фильтрат упарен, разбавлен водой, осадки соединены, получено 85% хлоргидрата ω-амино-β-ацетонафтона (V), т. пл. 236—238° (из сп.). Действием на **V** $(CH_3CO)_2O$ в водн. р-ре, затем $NaHCO_3$ получен ω-ацетамино-β-ацетонафтон (**VI**), выход 70%, т. пл. 133—134°. 1,55 *г* **VI** и 1,7 *г* $P_2S_5$ нагревают при 120—140° 1 час. Обрабатывают разб. щелочью, экстрагируют $C_6H_6$, получают 67% 2-метил-5-(β-нафтил)-тиазола (**VII**), т. пл. 127—128° (из сп.). Нагреванием 2 часа **VII** при 140—150° с *п*-$CH_3C_6H_4SO_3C_2H_5$ получают этилтозилат (**VIII**), из него (с KJ) йодэтилат, выход 80%, т. пл. 210° (из сп.). Из 4-йодацетилбифенила и **III** в $CHCl_3$ получено 91% комплекса (**IX**), т. пл. 165°. 4,6 *г* **IX**, 60 *мл* спирта и 3,8 *мл* конц. HCl кипятят 20 мин., получают в осадке 70% соли 4-аминоацетилбифенила. Его ацетильное производное получено с выходом 76%, т. пл. 151° (из сп.). 3 *г* **IX** и 3 *г* $P_2S_5$ нагревают при 130° до расплавления, плав обрабатывают как при получении **VII**, выход 2-метил-5-(*п*-ксенил)-тиазола (**X**) 64%, т. пл. 187° (из бзл. + сп.). Из 5-хлорацетилаценафтена и **III** получают 51% комплекса (**XI**). Из 13 *г* **XI**, спирта и HCl получают соль амина, ее ацетилируют, получают 5,7 *г* 5-ацетаминоацетилаценафтена (**XII**), т. пл. 164—165° (из $CH_3OH$). Сплавляют 2 *г* **XII** с 2 *г* $P_2S_5$, получают 1,3 *г* сиропообразного 2-метил-5-(5-аценафтенил)-тиазола (**XIII**), т. пл. 75° (из $CH_3OH$). 3 *г* β-нафтоина, 2 *мл* $C_6H_6$ и 1,2 *г* $SOCl_2$ нагревают при 100° 1 час, отфильтровывают нафтил, фильтрат выпаривают, добавляют 0,6 *г* тиоацетамида (**XIV**) и нагревают при 130—140° 20 мин. Плав подкисляют HCl, осадок растирают с $NH_4OH$, 2-метил-4,5-ди-β-нафтилтиазол (**XV**) очищают осаждением спиртом из $CH_3COOH$, выход 0,2 *г*, т. пл. 117°. Из **XV** нагреванием с $(CH_3)_2SO_4$, затем действием KJ получают йодметилат, т. пл. 227° (из сп.). Продукт конденсации 4,4'-дифенилхлордезоксибензоина и **XIV** растворяют в кипящей $CH_3COOH$, фильтрат фракционированно осаждают водой, получают 26,5% 2-метил-4,5-ди-*п*-ксенилтиазола (**XVI**), т. пл. 145,5—147° (из сп.); йодметилат, т. пл. 226°

(из сп.). 0,5 *г* **VIII**, 0,5 *г* $CH(OC_2H_5)_3$ (**XVII**) и 1 *мл* $C_5H_5N$ кипятят 1,5 часа, получают 0,04 *г* **I** (R = β-нафтил, R″ = $C_2H_5$, A = H, X = *n*-$CH_3C_6H_4SO_3$), т. пл. 249° (из сп.), $\lambda_{макс}$ 610 *мμ*. Аналогично получают: из 0,7 *г* **VIII** и 0,7 *г* $CH_3C(OC_2H_5)_3$ 9% **I** (R = β-нафтил, R″ = $C_2H_5$, A = $CH_3$, X = J), т. пл. 218°, $\lambda_{макс}$ 585 *мμ*; из 0,4 *г* **VIII** и 0,8 *г* $CH_3CH_2C(OC_2H_5)_3$ (**XIX**) 12% **I** (R = β-нафтил, R″ = $C_2H_5$, A = $CH_3$, X = J), т. пл. 231°, $\lambda_{макс}$ 585 *мμ*; из 0,2 *г* йодэтилата **X** и 0,2 *г* **XVII** 34% **I** (R = *n*-ксенил, R″ = $C_2H_5$, A = H, X = J), т. пл. 178°, $\lambda_{макс}$ 608 *мμ*; из 0,65 *г* этилтозилата **XV** и 1 *г* **XIX** получено 53% **II** (R = R′ = *n*-ксенил, A = H, X = *n*-$CH_3C_6H_4SO_3$), т. пл. 233° (из сп.), $\lambda_{макс}$ 580 *мμ*; из этилтозилата **XIII** и **XVII** 35% **I** (R = 5-аценафтенил, A = H, R″ = $C_2H_5$, X = J), т. пл. 205°, $\lambda_{макс}$ 606 *мμ*; из 0,5 *г* **XVIII** и 0,6 *г* **XIX** 11,5% **I** (R = 5-аценафтенил, R″ = $C_2H_5$, A = $C_2H_5$, X = J), т. пл. 185°, $\lambda_{макс}$ 565 *мμ* из 0,3 *г* метилметосульфата **XV** и 0,3 *г* **XVII**—**II** (R = R′ = β-нафтил, R″ = $CH_3$, A = H, X = $CH_3SO_4$), $\lambda_{макс}$ 586 *мμ*; из 0,5 *г* метилметосульфата **XV** и 0,4 *г* **XVII** 13% **I** (R = R′ = *n*-ксенил, R″ = $CH_3$, A = H, X = $CH_3SO_4$), т. пл. 229°, $\lambda_{макс}$ 602 *мμ*; из этилтозилата **XVI** и **XVII**—**II** (R = R′ = *n*-ксенил, R″ = $C_2H_5$, A = H, X = J), т. пл. 175°, $\lambda_{макс}$ 602 *μм*. Е. Сыч

34437. **О так называемых изомерных диазопроизводных из «дегидротиопаратолуидина» (2-*n*-аминофенил-6-метилбензтиазола). Арони, Ле-Февр** (The allegedly isomeric diazo-derivatives from «dehydrothioparatoluidine» (2-*p*-aminophenyl-6-methylbenzothiazole). Aroney M., Le Fèvre R. J. W.), J. Chem. Soc., 1955, July, 2138—2142 (англ.)

На основании данных по электропроводности и УФ- и ИК-спектров доказано, что «*син*- (**I**) и антидиазохлориды» (**II**), выделенные при диазотировании дегидротио-*n*-толуидина (**III**) алкилнитритами в абс. спирте (Morgan, Webster, J. Chem. Soc., 1921, **119**, 1072), являются в действительности как в твердом состоянии, так и в р-рах хлористым диазонием из **III** (в случае **I**) и непродиазотированным хлоргидратом **III** (в случае **II**). Т-ра плавления **I** 139° (разл.); т-ра плавления **II** 269° (разл.). Из **I** и KCN получен нормальный *син*-диазоцианид, т. пл. 175°, легко переходящей в антиформу. Из водн. р-ра **I** и соответствующих солей приготовлены комплексы $(RN_2)^+X^-$ и $(RN_2)_2^{2+}Y^{2-}$ (R = 6-$CH_3C_6H_3N{=}C(S)C_6H_4$-*n*), X = $FeCl_4$, т. пл. 113° (взрывает), $JCl_4$, т. пл. 128° (взрывает), $BF_4$, т. пл. 151° (разл.), и Y = $ZnCl_4$, т. пл. 224° (разл.), также являющиеся солями диазония. Комплексы из **I** и анионов $[Fe(CN)_6]^{3-}$, $CrO_4^{2-}$ и $[Fe(CN)_5NO]^{2-}$ (см. ссылку выше) также являются производными диазония. Высказано предположение о возможности участия в р-циях промежуточных неустойчивых диазохлоридов с ковалентной связью N—Cl. А. Точилкин

34438. **Производные фентиазина. II. 2-фентиазинилкетоны и их производные. Масси, Кук, Хилс** (Ring derivatives of phenothiazine. II. 2-phenothiazinyl ketones and Their derivatives. Massie Samuel P., Cooke Ivar, Hills William A.), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 9, 1006—1008 (англ.)

Методом Фриделя-Крафтса с последующим гидролизом $CH_3CO$-группы из 10-ацетилфентиазина (**I**) синтезированы 2-ацилфентиазины (**II**). Легкость ацилирования **I** зависит от природы радикала галоидного ацила; электроотрицательные группы увеличивают выход, электроположительные — уменьшают. При действии $Cl_3CCOCl$ на **I** получено в-во, не гидролизующееся в карбоновую к-ту, ИК-спектр которого в отличие от спектра **II** (приведены значения) не показывает наличия NH- и CO-групп. Из 2-ацетилфентиазина (**IIа**) и 2-хлорацетилфентиазина (**IIб**) получены продукты превращения, которые не показали заметной антикарциногенной и антибактериальной активности. К р-ру **I** и ацилхлорида (по 1 молю) в $CS_2$ прибавляют 4 моля $AlCl_3$ размешивают и кипятят 7 час. (для $C_6H_5COCl$ — 24 часа), декантируют $CS_2$ (бензоильный комплекс растворим в $CS_2$), разлагают льдом продукт экстрагируют ацетоном и гидролизуют разб. спирт. HCl. Получены следующие **II** (перечисляются ацил, выход в %, т. пл. в °C): $CH_3CO$, —, 193—194; $CH_3CH_2CO$, 45, 170 (оксим, т. пл. 175—176°); $CH_3(CH_2)_{10}CO$, 32, 150—152; $ClCH_2CO$, 90, 199—200; $Cl_2CHCO$, 95, 175—176; $C_6H_5CO$, 68, 181—182 (оксим, т. пл. 231—232°). Из **IIб** и KBr, KJ и KCN получены соответственно **II** (перечисление прежнее): $BrCH_2CO$, 93, 188—190; $JCH_2CO$, 93, 179—180; $NCCH_2CO$ (**IIв**), 74, 246—247. Из **IIа**, S и морфолина получают β-(2-фентиазинил)-тиоацетоморфолид, выход 46%, т. пл. 193—194°, который при кипячении 14 час. в 10%-ном спирт. KOH дает 2-фентиазинилуксусную к-ту (**III**), выход 34%, т. пл. 156—157° (из сп.); метиловый эфир (действием $CH_2N_2$), т. пл. 106—108° (из $CH_3OH$). При возгонке **III** образуется 2-метилфентиазин, т. пл. 184—185°, идентичный полученному из N-фенил-*м*- толуидина (Charpentier, C. r. Acad. Sci., 1952, 235, 59). Смесь 0,1 моля **IIа** и 0,32 моля $HCOONH_4$ медленно нагревают до 150°, выдерживают при 180—185 3 часа, экстрагируют водой и остаток гидролизуют смесью 100 *мл* спирта и 20 *мл* конц. HCl, действием $HN_4OH$ выделяют 1-(2-фентиазинил)-этиламин, выход 65%, т. пл. 79—80°. 0,5 моля **IIб** и 0,1 моля тиомочевины в 200 *мл* спирта кипятят 2 часа, разбавляют водой и подщелачивают NaOH, получают 2-амино-4-(2-фентиазинил)-тиазол, выход 63%, т. пл. 212—213° (из этилацетата-гексана). 3 *г* **IIв** в 25 *мл* 10%-ного спирт. KOH кипятят 4 часа и выделяют 2-карбоксифентиазин, т. пл. 274—275° (из сп.). Восстановление **IIа** Al (*изо*-$C_3H_7O)_3$ в *изо*-$C_3H_7OH$ приводит к 1-(2-фентиазинил)-этанолу, выход 67%, т. пл. 130—136° (из водн. сп.). Аналогично из **IIб** получают 2-хлор-1-(2-фентиазинил)-этанол, выход 72%, т. пл. 180—182° (из сп.-бзл.). Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 19247. Б. Дубинин

34439. **Фармакологически интересные производные фентиазина. Дальбум** (Farmakologiskt intressanta fentiazinföreningar. Dahlbom Richard), Svensk kem. tidskr., 1956, 68, № 2, 57—69 (швед.)

Обзор, посвященный производным фентиазина (синтез, строение, фармакологич. свойства 10-(β-диметиламинопропил)-фентиазина (прометазин), изопрометазина, диетазина, профенамина, пиратиазина, хлорпромазина и др.). Библ. 48 назв. Л. Яновская

34440. **Устойчивость, сольволиз и реакции комплексообразования эфиров монозамещенных борных кислот и их галоидных производных. Бриндли, Джеррард, Лапперт** (Stabilitv, solvolysis, and co-ordination reactions of esters of boronic acids and their halogen derivatives. Brindley P. B., Gerrard W., Lappert M. F.), J. Chem. Soc., 1956, June, 1540—1545 (англ.)

Изучен гидролиз неопентилового и (+)-2-метилгептилового эфиров фенилборной к-ты (**I**—**II**), а также алкоголиз $C_6H_5B(OC_2H_5)_2$ (**III**) (РЖХим, 1956, 22494). Образование при гидролизе **II** (+)-2-метилгептанола подтверждает предположение об исключительном разрыве связи >B—O— гидолизуемого эфира. Показано, что эфиры *н*-бутил- и фенилборной к-т за исключением $C_6H_5B(OCH_2CCl_3)_2$ (**IV**) не образуют устойчивых комплексов с пиридином (**V**). Описанные ранее (см. РЖХим, 1957, 20684) *н*-$C_4H_9B$(O-*н*-$C_4H_9$)Cl (**VI**); $C_6H_5B$(O-*н*-$C_4H_9$)Cl (**VII**, *н*-$C_4H_9B$(O-*н*-$C_4H_9$)F (**VIII**) и $C_6H_5B$(O-*н*-$C_4H_9$)F (**IX**), а также $C_6H_5BCl_2$ (**X**) и

*н*-$C_4H_9BF_2$ (**XI**), были исследованы в направлении их гидролиза, алкоголиза, термич. устойчивости и р-ций комплексообразования с **V**. Гидролиз **VI** эквимолекулярным кол-вом воды приводит к образованию *н*-$C_4H_9B(O$-*н*-$C_4H_9)_2$ (**XII**) и *н*-$C_4H_9B(OH)_2$ (**XIII**). В результате обработки **VI** *н*-$C_4H_9OH$ был получен только **XII**. Небольшие кол-ва **V** (0,5 моля на 1 моль галогенида) вызывают диспропорционирование **VI** по схеме: 2**VI** + **V** → *н*-$C_4H_9BCl_2 \cdot C_5H_5N$ (**XIV**) + **XII**. Аналогично диспропорционируются **VIII** и **IX**. В отсутствие **V** распад **VIII** на *н*-$C_4H_9BF_2$ (**XV**) и **XII** завершается уже после 5 час. нагревания при 80°. Хлориды **VI** и **VII** устойчивы при 100°, но в условиях длительного нагревания при 200° разлагаются с образованием RBO и *н*-$C_4H_9Cl$. Следы безводн. $FeCl_3$ вызывают распад **VI** и **VII** уже при 20°. Алкоголиз **IX** протекает гладко с образованием в зависимости от кол-ва спирта $C_6H_5B(OR)Cl$ или $C_6H_5B(OR)_2$. Исключением является *трет*-$C_4H_9OH$, образующий при взаимодействии с **X**, наряду с $C_6H_5B(O$-*трет*-$C_4H_9)_2$ (**XVI**) заметное кол-во *трет*-$C_4H_9Cl$. Еще более гладко протекает алкоголиз **X** в присутствии **V**. $C_6H_5BCl_2 \cdot C_5H_5N$ (**XVII**), получаемый из эквимолекулярных кол-в **X** и **V**, реагирует с *н*-$C_4H_9OH$ значительно медленнее, чем **X** в присутствии **V**. При взаимодействии **XI** с **V** также образуется комплекс *н*-$C_4H_9BF_2 \cdot C_5H_5N$ (**XVIII**). Из щел. р-ра 8 *г* **I** в результате перегонки с паром выделено 77% *нео*-$C_5H_{11}OH$, т. кип. 111°, т. пл. 58°. 1,31 *г* **II** кипятили 1 час с 10 *мл* 20%-ного р-ра KOH. Спирт экстрагирован *н*-$C_5H_{12}$. Получено 98% (+)-октан-ола-2, т. кип. 80°/13 *мм*, $\alpha^{20}D + 7{,}58°$. **III** (0,02—0,05 моля) нагревали с избытком (0,042—0,105 моля) спиртов. Получены следующие $C_6H_5B(OR)_2$ (перечислены R, выход в %, т. кип. в °C/*мм*): *н*-$C_4H_9$, 83, 96/0,08; *изо*-$C_4H_9$, 85, 75/0,005; *втор*-$C_4H_9$, 87, 71/0,05; октил-2-, 82, 142—148/0,1 ($n^{20}D$ 1,4668). К 8,37 *г* **IV** при 60° добавлено 5,17 *г* **V**. Вязкая смесь закристаллизовалась через 3 дня, избыточный **V** удален при 20°/0,2 *мм*. Получено 99% $C_6H_5B(OCH_2CCl_3) \cdot C_5H_5N$, т. пл. 114—116°. К 8,5 *г* **VI** добавлено при 0° 10,90 *г* воды; выделено 100% HCl, 0,75 *г* *н*-$C_4H_9OH$, т. кип. 35—40°/11 *мм*, 100% **XII** т. кип. 109—111°/11 *мм* и 0,7 *г* фракции с т. кип. 115—119/11 *мм*, идентифицированной после перекристаллизации из воды как **XIII**. 3 *г* **VI** смешаны при 20° с 1,26 *г* *н*-$C_4H_9OH$; получено 100% HCl и 88% **XII**, т. кип. 112—115°/7 *мм*. 6,75 *г* **VII** добавлены при —10° к 8,15 *г* **V**. Смесь экстрагирована *н*-пентаном и эфиром. Из пентанового экстракта получено 2,4 *г* **V**, из эфирного — 49% $C_6H_5B(O$-*н*-$C_4H_9)Cl \cdot 2C_5H_5N$. К 5,10 *г* **VI** при —70° добавлено 1,14 *г* **V**. После 7-дневной выдержки при —70° осадок промыт *н*-$C_5H_{12}$ и отфильтрован. Получено 96% **XIV** с т. пл. 77—81°. Из фильтрата выделено 93% **XII**, т. кип. 104°/11 *мм*. 2,56 *г* **VII** смешаны при 20° с 0,0187 *г* $FeCl_3$ и выдержаны 1 час при 20°. Получено 95% *н*-$C_4H_9Cl$ и 1,48 *г* $C_6H_5BO$ (**XIX**). Аналогично из 2,94 *г* **VI** в присутствии 0,0535 *г* $FeCl_3$ получено 100% *н*-$C_4H_9Cl$ и 84% *н*-$C_4H_9BO$ с т. кип. 130°/13 *мм*. Р-р 1,45 *г* **V** в 20 *мл* *н*-$C_5H_{12}$ добавлен к р-ру 2,60 *г* **IX** в 10 *мл* *н*-$C_5H_{12}$ при 0°. Выход $C_6H_5BF_2 \cdot C_5H_5N$ 100%, т. пл. 100—102°. К 4,32 *г* **VIII** при —80° добавлено 1,08 *г* **V**. После выдержки в течение 1 часа при 20° смесь разделилась на два слоя. Из верхнего слоя выделено 99% **XII**, т. кип. 90°/4 *мм*, из нижнего 72% **XVIII**, т. кип. 74—76°/0,01 *мм*, $n^{20}D$ 1,4655. 8,74 *г* **VII** кипятили 5 час. при 80°/20 *мм*. В охлажд. до —70° ловушке собрано 98% **XI**, т. кип. 34°/760 *мм*, $n^{20}D$ 1,3272; из остатка выделено 74% **XII**, т. кип. 110—112°/13 *мм*. 4,45 *г* **X** смешаны при 0° с 2,10 *г* *н*-$C_4H_9OH$. Выход **VII** 96%. 1,66 *г* октан-ола-2 $\alpha^{20}D + 5{,}62°$ добавлены при —80° к 2,03 *г* **X**. Получено 70% $C_6H_5B(OCH_2CH(CH_3)(CH_2)_4CH_3)Cl$ (**XX**), т. кип. 94°/0,1 *мм*, $\alpha^{20}D + 29{,}5°$, $n^{20}D$ 1,4865, $d_4^{20}$ 0,965. При разложении 1,84 *г* **XX** ($\alpha^{20}D + 30°$) в присутствии 0,05 *г* $FeCl_3$ при 20° было получено 94% 2-хлороктана, т. кип. 60°/12 *мм*, $\alpha^{20}D - 10{,}5$ и 95% **XIX**. К 3,36 *г* *трет*-$C_4H_9OH$ при —80° добавлено 3,60 *г* **X**; *трет*-$C_4H_9Cl$ после получасовой выдержки при —80° удален при 20°/6 *мм*. Получено 33% *трет*-$C_4H_9Cl$, т. кип. 50—51°/760 *мм*. Остаток обработан *н*-$C_5H_{12}$, из фильтрата выделено 51% **XVI**, т. кип. 58—65°/0,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4650. При взаимодействии **X** со спиртами (2 моля спирта на 1 моль **X**) получены следующие $C_6H_5B(OR)_2$ (перечислены R и выход в %): *н*-$C_4H_9$, 94; *изо*-$C_4H_9$, 94; *втор*-$C_4H_9$, 90; 2-метилгептил, 89 (т. кип. 128°/0,2 *мм*, $n^{20}D$ 1,4665). К р-ру 5,90 *г* *н*-$C_4H_9OH$ и 6,20 *г* **V** в 25 *мл* $CHCl_3$ при —70 добавлен р-р 6,20 *г* **X** в 20 *мл* $CHCl_3$. После 12-час. выдержки при 20° смесь разбавлена *н*-$C_5H_{12}$. Получено 90% $C_5H_5N \cdot HCl$ (**XXI**). Из фильтрата выделено 99% $C_6H_5B(O$-*н*-$C_4H_9)_2$ (**XXII**), т. кип. 72°/0,1 *мм*. Р-р 1,92 *г* **XVII**, 1,28 *г* *н*-$C_4H_9OH$ и 0,635 *г* **V** в 15 *мл* $CHCl_3$ кипятили 16 час.; р-ритель удален в вакууме, остаток разбавлен *н*-$C_5H_{12}$. Выделено 98% **XXI** и 83% **XXII**, т. кип. 92°/0,3 *мм*. К 3,88 *г* **XI** при —80° добавлен р-р 2,88 *г* **V** в 10 *мл* *н*-$C_5H_{12}$, выход **XVIII** 99%, т. кип. 78°/0,01 *мм*, $n^{20}D$ 1,4665, $d_4^{20}$ 1,075. Р-р 1,63 *г* **X** в 20 *мл* *н*-$C_5H_{12}$ смешан при —80° с р-ром 0,82 *г* **V** в 10 *мл* *н*-$C_5H_{12}$. Осадок промыт *н*-$C_5H_{12}$ и высушен в вакууме. Получено 100% **XVII**, т. пл. 64°.

В. Вавер

**34441. Взаимодействие борофторида калия с бромистыми стирилмагнием и фенилацетиленилмагнием.** **Сазонова В. А., Кронрод Н. Я.**, Ж. общ. химии, 1956, 26, № 7, 1876—1881

Взаимодействием $KBF_4$ (**I**) с $C_6H_5CH{=}CHMgBr$ (**II**) получена стирилборная к-та (**III**). Р-ция протекает, вероятно, с образованием $KB(CH{=}CHC_6H_5)_4$, который под действием воды и $O_2$ разлагается до **III**. По хим. свойствам **III** близка к арилборным к-там. При действии **I** на $C_6H_5C{\equiv}CMgBr$ (**IV**) получен $NH_4B(C{\equiv}CC_6H_5)_4$ (**V**). К суспензии 17,2 *г* **I** и 4,98 *г* Mg в 60 *мл* эфира прибавляют р-р 25 *г* $C_6H_5CH{=}CHBr$ в 10 *мл* эфира и затем 40 *мл* эфира и через 1 час смесь выливают в разб. $CH_3COOH$; выход **III** 25%, т. пл. 129° (из воды). 0,2 *г* **III** и 0,74 *г* $HgCl_2$ нагревают 20 мин. в ацетоне и выливают в воду; выделяют $C_6H_5{=}CHHgCl$, выход ~100%, т. пл. 214°. К р-ру 0,47 *г* **III** в 25 *мл* воды прибавляют 0,49 *г* $TlCl_3$ в воде и нагревают до кипения; получен $(C_6H_5CH{=}CH)_2TlCl$, выход 84%, т. пл. 254° (разл.; из пиридина). При добавлении к **III** насыщ. эфир. р-ра безводн. $FeCl_3$ выпадает осадок ангидрида **III**, выход 47%, т. пл. 149—151°. К эфир. р-ру $C_2H_5MgBr$ (из 7 *г* $C_2H_5Br$) добавляют 6 *г* $C_6H_5C{\equiv}CH$, кипятят 2 часа, прибавляют 1,82 *г* **I**, кипятят 1,5 часа и выливают в водн. р-р $NH_4Cl$, выход **V** 27%. При действии на **V** аммиачного р-ра CuCl выпадает осадок фенилацетиленида меди, выход 98%. При добавлении к щел. р-ру $HgJ_2$ спирт. р-ра **V** выпадает осадок $(C_6H_5C{\equiv}C)_2Hg$, выход 97,6%, т. пл. 123,5—124,5° (из сп.). К спирт. р-ру **V** прибавляют избыток бромистого N-этилпиридиния, выпадает $(C_6H_5C{=}C)_4B^-C_5H_5N^+C_2H_5$ (**VI**), выход 97%, т. разл. 180—190° (из сп.). К р-ру 0,5 *г* борофторида триэтилоксония в 100 *мл* воды прибавляют горячий р-р 0,4 *г* **V** в 80 *мл* воды; выход $(C_6H_5C{\equiv}C)_4B^-O^+(C_2H_5)_3$ (**VII**) 59%, т. пл. 58—62° (разл.; из $CH_3NO_2$-эф.), быстро разлагается. Р-р **VII** в пиридине нагревают несколько минут при 60°, при разбавлении водой выпадает **VI**, выход 90%. П. Аронович

**34442. Некоторые производные дисиланпропана.** **Топчиев А. В., Наметкин Н. С., Чернышева Т. И., Дургарьян С. Г.**, Докл. АН СССР, 1956, **110**, № 1, 97—100

Изучены р-ции $R_3SiCH_2CH{=}CH_2$, где R = $CH_3$ (**I**), $C_2H_5$ (**II**), $C_4H_9$ (**III**), $C_6H_5$ (**IV**), Cl (**V**) с $HSiCl_3$ (**VI**) и $(C_6H_5)_3SiH$ (**VII**) в присутствии $(C_6H_5COO)_2$ (**VIII**). Активность **I**—**V** к р-циям присоединения зависит от природы R. **I** и **II** реагируют с **VI** только в жестких

условиях (100—120°, 300 *ат*). Из 65 *г* **I**, 487 *г* **VI** и 5 *г* **VIII** (40—60°, 18 час.) получен $R_3SiC_3H_6SiCl_3$ (**XI**) (R = $CH_3$), выход 2,5%, т. кип. 93—94°/10 *мм*, $n^{20}D$ 1,4511, $d_4^{20}$ 1,1016 (далее везде данные в такой же последовательности). Из 92 *г* **II**, 540 *г* **VI** и 10 *г* **VIII** (100—120°, 12 час.) получен **IX** (R = $C_2H_5$) (**IXа**), 10, 98—100/5, 1,4673, 1,0659. Из 47 *г* **III**, 82 *г* **VI** и 5 *г* **VIII** (40—60°, 18 час.) получен **IX** (R = $C_4H_9$) (**IXб**), 13,2, 189—191/7, 1.4803, 1,0160. В аналогичных условиях из 10 *г* **V**, 20 *г* **VI** и 0,5 *г* **VIII** получен **IX** (R = Cl) (**IXв**), 62,2 115—117/4, —, —, т. пл. 29—30°. Взаимодействием 35 *г* $C_6H_5(CH_3)_2SiCH_2CH{=}CH_2$ (из $C_6H_5(CH_3)_2$ SiCl, Mg и $C_3H_5Br$, 61,7, 90/4, 1,5069, 0,8915) с 55 *г* **VI** и 4 *г* **VIII** (40—60°, 10 час.) получен $C_6H_5(CH_3)_2SiC_3H_6SiCl_3$, 22, 173—175/7, 1,5117, 1,1415. При взаимодействии 44,8 *г* **VII**, 20,5 *г* **I** и 3 *г* **VIII** в 200 *мл* $C_7H_{16}$ (60°, 28 час. и 100°, 10 час.) получен $R_3SiC_3H_6SiR'_3$ (**X**) (R = $CH_3$, R' = $C_6H_5$), выход 2,8%. При нагревании (100°, 10 час.) 10 *г* **IV**, 25 *г* **VII** и 1 *г* **VIII** в 100 *мл* $C_7H_{16}$ получен **X** (R = R' = $C_6H_5$), выход 36,4%. **IX** переведены в гексаалкилпроизводные. Взаимодействием (100°, 10 час.) 16 *г* **IXа** и $C_2H_5Li$ (из 7 *г* Li, 54 *г* $C_2H_5Br$ в 200 *мл* эф.) получен **X** (R = R' = $C_2H_5$), 81, 112—113/5, 1,4628, 0,8241. Аналогично из 14 *г* **IXб** и $C_4H_9Li$ получен **X** (R = R' = $C_4H_9$), 60,9, 210—212°/5, 1,4680, 0,8400. Р-цией 18 *г* **IXв** с $CH_3Li$ (из 15 *г* Li, 153 *г* $CH_3J$ в 400 *мл* эф.) (100°, 8 час.) получен **X** (R = R' = $CH_3$), 85, 164—166/748, 1,4231, 0,7568.
Г. Моцарев

**34443. Расщепление Si—O-связи при действии $LiAlH_4$ с образованием кремний-водородистых соединений. Фриц** (Über die Spaltung der Si—O-Bindung mit $LiAlH_4$ unter Bildung von Siliciumwasserstoff-Verbindungen. Fritz G.), Z. Naturforsch; 1955, **10b**, № 7, 423—424 (нем.)

При взаимодействии $Si(OC_2H_5)_4$ с $LiAlH_4$ (**I**) в эфире гладко образуется $SiH_4$; при этом образуется, кроме того, осадок, по-видимому, состава $LiAl(OC_2H_5)_4$. Из $Cl_3SiOSiCl_3$ и **I** образуется не $H_3SiOSiH_3$, а $SiH_4$. Аналогично $SiH_4$ получен и при р-ции $(C_3H_7O)_3$ $SiOSi(OC_3H_7)_3$ с **I**.
Я. Комиссаров

**34444. Диметилхлорсилан и некоторые его производные из низкокипящих продуктов реакции кремния с хлористым метилом. Окавара, Сакияма** (ケイ素—塩化メチル反應生成物中に存在するジメチルクロルシランとその二，三の誘導體について．大河原六郎，崎山稔)，工業化學雜誌， Когё кагаку дзасси, J. Chem Soc. Japcn. Industr. Chem. Sec., 1955, **58**, № 10, 805—806 (япон.)

Сложная смесь продуктов с т. кип. 26—40°, полученная взаимодействием Si с $CH_3Cl$, разделена дробной перегонкой на 3 фракции: **А** (26—34°, 25%), **Б** (34—36°, 25%) и **В** (36—41°, 50%), подвергнутых затем гидролизу. Из гидролизатов выделены $(CH_3)_4Si$ (из А), т. кип. 26,5—26,6°, $n^{10}D$ 1,3649, $d_4^{10}$ 0,6495, и $(H(CH_3)_2Si)_2O$ (**I**), т. кип. 70,5°, $n^{20}D$ 1,3699, $d_4^{20}$ 0,7545, **I** (из **Б**); **I** и метилгидрополисилоксаны (из **В**). $H(CH_3)_2SiCl$ (**II**) из **А**, **Б** и **В** не выделен. При этанолизе **Б** в присутствии $C_6H_5N(CH_3)_2$ получен $H(CH_3)_2SiOC_2H_5$ (**III**), т. кип. 54,4°, $n^{20}D$ 1,3683, $d_4^{20}$ 0,7572. Взаимодействием **III** с $C_6H_5COCl$ в запаянной ампуле получен **II**, т. кип. 36°, $n^{20}D$ 1,3820.
Chem. Abstrs, 1956, **50**, № 17, 11939. Katsuya Inouye

**34445. Химия кремнийорганических соединений. I. Смешанные фенил- и *п*-бифенилзамещенные силаны, их физические свойства и инфракрасные спектры поглощения. Спайалтер, Прист, Гаррис** (Organo-silicon chemistry. I. The mixed phenyl and *p*-biphenylyl-substituted silanes, their physical properties and infrared absorption spectra. Spialter Leonard, Priest David C., Harris Charles W.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 23, 6227—6231 (англ.)

Описываются синтезы и свойства соединений общей ф-лы $(C_6H_5)_{4-n}Si(C_6H_4C_6H_5\text{-}n)_n$ ($n = 0 - 4$). В-ва получали с 80—80% выходом по р-ции Вюрца. Описываемые силаны термически устойчивы, кипят в пределах 400—750°. К р-ру 0,046 моля *п*-бромбифенила (**I**) и 0,0116 моля $SiCl_4$ в 100 *мл* безводн. эфира прибавили 0,11 *г-атома* Na и смесь кипятили 4 часа. После удаления эфира остаток экстрагировали $C_6H_6$ в аппарате Сокслетта. Выход тетра-*п*-бифенилсилана 90%, т. кип. 600° (разл.), т. пл. 283—283,5° (из ксилола), при 24° его растворимость в 1 *г* *н*-гептана $<$0,5 *мг*, а в 1 *г* $C_6H_6$ 0,6 *мг*, 0,05 моля $(C_6H_5)_3SiCl$, 0,05 моля **I** и 0,11 *г-атома* Na в эфире кипятили 24 часа. После удаления эфира остаток экстрагировали петр. эфиром. Получали трифенил-*п*-бифенилсилан, выход 84%, т. кип. 512°, т. пл. 158,5—159,5° (из *н*-гексана), при 24° его растворимость в 1 *г* *н*-гептана 2,6 *мг*, а в 1 *г* $C_6H_6$ 210 *мг*. Взято 0,05 моля **I**, 0,025 моля $(C_6H_5)_2SiCl_2$ и 0,11 *г-атома* Na в эфире. Продолжительность р-ции 14 час. Выход дифенилди-*п*-бифенилсилана 88%, т. кип. 570°, т. пл. 169—170°, при 24° его растворимость в 1 *г* *н*-гептана 4,2 *мг*, а в 1 *г* $C_6H_6$ 240 *мг*. Взято 0,075 моля **I**, 0,025 моля $C_6H_5SiCl_3$ и 0,16 *г-атома* Na в эфире. Продолжительность р-ции 6,5 часа. Выход фенилтри-*п*-бифенилсилана 92%, т. кип. 580° (разл.), т. пл. 155,0—155,5° (из бзл.-сп.), 172,5—174° (из *н*-$C_4H_9OH$), при 24° его растворимость в 1 *г* *н*-гептана 2,4 *мг*, а в 1 *г* $C_6H_6$ 260 *мг*. Для всех синтезированных силанов приводятся ИК-спектры поглощения.
М. Энглин

**34446. Новые кремнийорганические димеры. Куриягава** (新しい有機珪素二量體に就いて． 厨川守)，東芝レビュー, Госиба рэбю, Toshiba Rev., 1953, 8, № 11, 55—57 (япон.; рез. англ.)

Разгонкой на колонке типа Фенске (1 × 100 *см*, 70 теоретич. тарелок) фракции с т. кип. 90—190° метилхлорсиланов, полученных прямым способом, выделены три типа соединений: $[(CH_3)_nCl_{3-n}Si]_2O$ $[(CH_3)_mCl_{3-m}Si]_2$ и $[(CH_3)_yCl_{3-y}Si]_2CH_2$, метилирование которых по Гриньяру приводит к $(CH_3)_3SiOSi(CH_3)_3$, $(CH_3)_3SiSi(CH_3)_3$ (**I**) и $(CH_3)_3SiCH_2Si(CH_3)_3$. Хлорирование **I** привело к $(CH_3)_3SiCl$ с хорошим выходом.
Л. Яновская

**34447. Конденсация триэтилсиланолов. Такахаси** (トリエチルシラノールの縮合反應・ 高橋ウキコ)，日本化學雜誌， Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., 1954, **75**, № 3, 245—248 (япон.)

Конденсация $(C_2H_5)_3SiOH$ (**I**) в $CH_3OH$ или $C_2H_5OH$ ускоряется в присутствии в качестве катализатора HCl, но не NaOH или KOH. Скорость конденсации пропорциональна произведению конц-ий **I** и HCl. Фактором, определяющим скорость процесса, является присоединение протона к **I**. Энергия активации равна 10,3—11,8 *ккал*.
Н. Куплетская

**34448. Изучение кремнийорганических соединений. II. Гидролиз и ангидридизация диамилдибутоксисилана. Датт** (Studies in silicones. II. Hydrolysis and anhydridisation of diamyl dibutoxy silane. Dutt P. K.), Sci. and Culture, 1956, **22**, № 2, 109—110 (англ.)

Взаимодействие диамилдибутоксисилана (**I**) с водой приводит к частичному гидролизу с образованием $C_4H_9O-[Si(C_5H_{11})_2O]_n\ C_4H_9$ (**II**) 45,5 *г* **I** нагревают 12 час. с 80%-ным $C_4H_9OH$ (**III**). В зависимости от кол-ва **III** получены следующие **II** (перечисляются кол-во **III** в *г*, *n*, т. кип. в °C/2 *мм*): 6,48, 2, 150—156; 8.64, 3, 176—181; 9,72, 4, 207—212; 10,37, 5, 251—255. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 43214.
Г. Моцарев

**34449. Алифатические органофункциональные силоксаны. IV. Прямой синтез сложных эфиров и кислот органосилоксанов из галоидметилсилоксанов и галоидметилэтоксисиланов. Соммер, Мастерсон, Стюард, Лейтхейсер** (Aliphatic organo-functio-

nal siloxanes. IV. Direct synthesis of organosiloxane esters and acids from halomethylsiloxanes and halomethylethoxysilanes. Sommer L. H., Masterson J. M., Steward O. W., Leitheiser R. H.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 9, 2010—2015 (англ.)

Кремнийорганич. соединения с группировкой $SiCH_2X$ (X = J или Cl) вступают в р-цию с натрмалоновым (I) и натрциануксусным (II) эфирами с образованием соответствующих замещ. эфиров. Йодиды реагируют энергичнее хлоридов; с **II** выход эфиров ниже, чем с **I**. Выход эфира зависит от применяемого р-рителя. В случае $ClCH_2Si(CH_3)_2OC_2H_5$ (**III**) выбор р-рителя на выход не влияет. Цикл полученного из $(JCH_2(CH_3)_2Si)_2O$ (**IV**) и **I** 1,1-дикарбэтокси-3,3,5,5-тетраметил-3,5-дисила-4-оксациклогексана (**V**) оказался весьма устойчивым к действию к-т и тепла. К р-ру 0,4 моля **I** в 210 *мл* диэтилового эфира диэтиленгликоля (**VI**) быстро при перемешивании прибавляют эквивалент йодометилпентаметилдисилоксана (**VII**) и нагревают при 100° 15 час. При разгонке в вакууме промытой реакционной массы получают 1,1-дикарбэтокси - 3,3,5,5 - тетраметил-3,5-дисила-4 - оксагексан (**VIII**), выход 75%, т. кип. 127—128°/7 *мм*, $n^{20}D$ 1,4240, $d^{20}$ 0,9717. 24-час. гидролиз **VIII** смесью лед. $CH_3COOH$ и конц. HCl (10 : 3) дал $O[Si(CH_3)_2CH_2CH_2COOH]_2$, выход 94%, т. пл. 54°. 0,5 моля **IV** (т. кип. 120°/6 *мм*, $n^{20}D$ 1,5255) прибавляют за 30 мин. при перемешивании в нагретый до 50° р-р **I** (1 *г-атом* Na, 1,2 моля $CH_2(COOC_2H_5)_2$) в 1,4 *л* толуола, кипятят 50 час., фильтруют и перегоняют в вакууме. Отделяют **V**, выход 61%, т. кип. 134°/6—7 *мм*, $n^{20}D$ 1,4485, $d^{20}$ 1,043. При гидролизе **V** смесью $CH_3COOH$ и HCl образуется с выходом 91% 1-карбокси-3,3,5,5-тетраметил-3,5-дисила-4-оксациклогексан (**IX**), т. пл. 145°. 18 час. кипячением **IX** и абс. спирта в присутствии конц. HCl синтезируют 1-карбэтокси3,3,5,5-тетраметил-3,5,-дисила-4-оксациклогексан (**X**), выход 96%, т. кип. 102°/11 *мм*, $n^{20}D$ 1,4392, $d^{20}$ 0,9718. К 0,777 моля **X** прибавляют за 45 мин. смесь 2,33 моля $((CH_3)_3Si)_2O$ и 20 *мл* конц. $H_2SO_4$, реакционную массу перемешивают 24 часа, промытый и высушенный органич. слой перегоняют в вакууме. Получают 2,2,4,4,8,8,10,10-октаметил-2,4,8,10 -тетрасила-3,9 -диокса-6-карбэтоксиундекан, выход 17,4%, т. кип. 115°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,4253, $d^{20}$ 0,9073. В тех же условиях из 0,3 моля **VIII**, 0,45 моля *бис*-(хлорметил)-тетраметилдисилоксана и 6 *мл* конц. $H_2SO_4$ синтезируют 1,1-дикарбэтокси-3,3,5,5-тетраметил-3,5-дисила-4-окса-6-хлоргексан, выход 51%, т. кип. 172°/6 *мм*, $n^{20}D$ 1,4405, $d^{20}$ 1,052. К нагретому до 100° р-ру 0,35 моля йодометилгептаметилциклотетрасилоксана (т. кип. 66°/0,7 *мм*, $n^{20}D$ 1,4449, $d^{20}$ 1,2897) в 50 *мл* **VI** прибавляют за 2 часа р-р 0,35 моля **I** в 250 *мл* **VI**, смесь охлаждают, разбавляют 300 *мл* эфира и промывают 0,5 н. HCl и водой. Перегонкой в вакууме получают β,β -(дикарбэтоксиэтил) -гептаметилциклотетрасилоксан с выходом 45%, т. кип. 136°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,4251, $d^{20}$ 1,0542. К 0,31 моля **II** в 300 *мл* **VI** прибавляют за 5 мин. 0,3 моля **VII**, нагревают 20 час. при 100°, фильтруют и фракционированием выделяют 1-циан-1-карбэтокси-3,3,5,5 -тетраметил-3,5-дисила-4-оксагексан, выход 50%, т. кип. 140°/17 *мм*, $n^{20}D$ 1,4260, $d^{20}$ 0,9605. При 18 час. кипячении эквимолярных кол-в **I** и **III** в абс. спирте был получен $C_2H_5OSi(CH_3)_2CH_2CH(COOC_2H_5)_2$, выход 60%, т. кип. 142°/15 *мм*, $n^{20}D$ 1,4295, $d^{20}$ 1,001. 1 моль **I**, 10 *г* NaJ и 1 моль $ClCH_2Si(CH_3)(OC_2H_5)_2$ (**XI**) в 500 *мл* абс. спирта при кипячении в течение 14 час. дают $(C_2H_5O)_2Si(CH_3)CH_2CH(COOC_2H_5)_2$, выход 66%, т. кип. 172°/26 *мм*, $n^{20}D$ 1,4258, $d^{20}$ 1,0264. Из **II** и **XI** в абс. спирте синтезирован $(C_2H_5O)_2Si(CH_3)CH_2CH(CN)COOC_2H_5$, выход 46%, т. кип. 140°/8 *мм*, $n^{20}D$ 1,4291, $d^{20}$ 1,017. Сообщение III см. РЖХим, 1956, 29060.

Ф. Величко

**34450. Триметилсилиловые производные полиолов.** Спранг, Нелсон (Trimethylsilyl derivatives of polyols. Sprung Murray M., Nelson Lloyd S.), J. Organ. Chem., 1955, **20**, № 12, 1750—1756 (англ.)

Триметилсилиловые производные гликолей и полиолов получают при р-ции $(CH_3)_3SiCl$ (**I**) с эквивалентным кол-вом спирта в присутствии небольшого избытка третичного основания, напр. пиридина (**II**), $C_6H_5N(CH_3)_2$ или $(н\text{-}C_4H_9)_3N$ (**III**). Р-цию проводят при т-ре не выше 20°. Хлоргидрат основания отфильтровывают, а продукты р-ции выделяют вакуумной перегонкой. $(CH_3)_3SiOCH_2CH_2OH$ (**IV**) наряду с побочным дизамещ. продуктом получают из **I** и избытка $HOCH_2CH_2OH$ (**V**). Однако с три-, тетра и гексаметиленгликолями преимущественно образуются дизамещ. продукты, даже если р-цию проводить в большом избытке гликоля. Во всех трех случаях получаются азеотропы моно- и дизамещ. производных. В случае триметиленгликоля (**VI**), после отгонки азеотропа, с низким выходом получают $(CH_3)_3SiO(CH_2)_3OH$ (**VII**). Выделить гомологи **VII** в чистом виде не удается. Получены дизамещ. производные пропилен и неопентилгликолей. Соответствующие *трис*-производные с хорошим выходом получены из глицерина, 1,1,1-триметилолэтана (**VIII**), 1,1,1-триметилолпропана (**IX**) и *трис*-(β-оксиэтил)-цианурата (**X**). Эритрит, пентаэритрит (**XI**), сорбит, маннит и дульцит превращены в политриметилсилиловые производные. Из оксалата, малеата, фталата и терефталата получены *бис*-β -(триметилсилоксиэтил) -дикарбоксилаты (**XII**). К р-ру 4 молей **V** в 1 моле **III** при ледяном охлаждении и перемешивании прибавили (40 мин.) 0,91 моля **I**. Затем смесь кипятили 10 мин. Выход **IV** 75,5%, т. кип. 151—152°, $n^{20}D$ 1,4117, $d_4^{20}$ 0,902. **IV** можно также получить из $(CH_3)_3SiOC_2H_5$ и избытка **V** в присутствии ионообменной смолы амберлит IR-100H. В тех же условиях из 1 моля **V** и 2,2 моля **III** получили 9 *г* **IV** и $(CH_3)_3SiOCH_2CH_2OSi(CH_3)_3$ (**XIII**), выход 65%, т. кип. 165—166°, 89°/50 *мм*, $n^{20}D$ 1,4034, $d_4^{20}$ 0,846. При проведении р-ции с х. ч. реагентами в присутствии **II** выход достигает 90%. К р-ру 4 молей **VI** в 2,2 моля **II** при 11—17° прибавляли по каплям 2 моля **I**, нагревали (10 мин., 140—145°) и после охлаждения экстрагировали эфиром. Получили 26 *г* смеси $(CH_3)_3SiOH$ (**XIV**) и $[(CH_3)_3Si]_2O$ (**XV**) и 179 *г* неочищ. в-ва с т. кип. 145—188°, из которого, после разгонки на колонке выделили 134,5 *г* азеотропа, т. кип. 78°/22 *мм*, $n^{20}D$ 1,4100—1,4104, состоящего из 33% **VII** и 67% $(CH_3)_3SiO(CH_2)_3OSi(CH_3)_3$ (**XVI**). Из 14 молей **VI**, 3,5 моля **I** и 3,85 моля **II** получили 249 *г* азеотропа и 16,5 *г* **VII**, т. кип. 81,5—82°/23 *мм*, $n^{20}D$ 1,4178, $d_4^{20}$ 0,899. **VI** обрабатывали 10-кратным кол-вом **I** в присутствии избытка **II**. Получили **XVI**, выход 90%, т. кип. 69°/11 *мм*, $n^{20}D$ 1,4066, $d_4^{20}$ 0,843. Из пропиленгликоля, **I** и избытка **II** в тех же условиях получили $(CH_3)_3SiOCH(CH_3)CH_2OSi(CH_3)_3$, выход 90%, т. кип. 97°/58 *мм*, $n^{20}D$ 1,4031, $d_4^{20}$ 0,834. Из 4 молей тетраметиленгликоля (**XVII**), 2 молей **I** и 2,2 моля **II** получили 152 *г* азеотропа (**XVIII**), т. кип. 93—94°/17 *мм*, $n^{20}D$ 1,4160—1,4162, состоящего из 33% $(CH_3)_3SiO(CH_2)_4OH$ и 67% $(CH_3)_3SiO(CH_2)_4OSi(CH_3)_3$ (**XIX**). При замене **II** на **III** и разгонке реакционной смеси выделили **XIV**, **XV** и тетрагидрофуран. **XVIII** обработали $C_6H_5COOCH_3$, а затем выделили **XIX**. Из 2 молей **XVII**, 4 молей **I** и 4,4 моля **II** получили **XIX**, выход 75,5%, т. кип. 93,5—94,0°/17 *мм*, $n^{20}D$ 1,4114, $d_4^{20}$ 0,845. Из 4 молей гексаметиленгликоля, 2 молей **I** и 2,2 моля **II**, после отделения 68 *г* хлоргидрата **II**, выделили 152,5 *г* азеотропа, т. кип. 103—105°/6—7,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4234—1,4237, содержащего 40% $(CH_3)_3SiO(CH_2)_6OH$ и 60% $(CH_3)_3SiO(CH_2)_6OSi(CH_3)_3$ (**XX**). После переэтерификации с помощью $C_6H_5COO$-

$CH_3$ из азеотропа выделили **XX**, т. кип. 126—128°/20—22 *мм*, $n^{20}D$ 1,4185, $d_4^{20}$ 0,845. Из неопентилгликоля и I получили $(CH_3)_3SiOCH_2C(CH_3)_2CH_2OSi(CH_3)_3$, выход 90%, т. кип. 73°/11 *мм*, $n^{20}D$ 1,4073, $d_4^{20}$ 0,829. К смеси 2 молей I с 500 *мл* II в атмосфере сухого $N_2$ при перемешивании вводили требуемое кол-во полиола. Р-цию проводили при 20°. Затем вводили еще 10% **I**. Выход триметилсилиловых производных полиолов 90%. Получили (даны ф-ла, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, $d_4^{20}$): $C_{12}H_{32}O_3Si_3$ (из глицерина), 96/10, 1,4149, 0,874; $C_{14}H_{36}O_3Si_3$ (из **VIII**), 123—124/16, 1,4155, 0,864; $C_{15}H_{38}O_3Si_3$ (из **IX**), 124—125/10, 1,4201, 0,870; $C_{18}H_{39}N_3O_6Si_3$ (из **X**), 180—181/0,3, 1,4618, 1,043; $C_{16}H_{42}O_4Si_4$ (из эритрита), 99/1,1; $C_{17}H_{44}O_4Si_4$ (из **XI**), 128—129/5, 1,4179, 0,887; $C_{24}H_{62}O_6Si_6$ (из дульцита), 149/1,6; $C_{24}H_{62}O_6Si_6$ (из маннита), 149/1,7, 1,4310, 0,914; $C_{24}H_{62}O_6Si_6$ (из сорбита), 145/1,2, 1,4310, 0,915. Смесь 1 моля диметил- или диэтилдикарбоксилата, 4 молей **V** и 0,5 *г* $CH_3ONa$ нагревали при перемешивании таким образом, чтобы непрерывно отгонялся спирт; максим. т-ра 200°. Затем отгоняли избыток гликоля и прибавляли 2,2 моля II и 2 моля **I**. После окончания р-ции добавляли 300—400 *мл* эфира и отфильтровывали хлоргидрат **II**; выход **XII** 40—50%. В качестве побочного продукта образуется некоторое кол-во **XIII**. Получили $C_{12}H_{26}O_6Si_2$ (из диэтилоксалата), выход 50%, т. кип. 130°/1,0 *мм* $n^{20}D$ 1,4310, $D_4^{20}$ 1,023; $C_{14}H_{28}O_6Si_2$ (из диэтилмалеата), 38%, 148—150°/0,6—1 *мм*, 1,4460, 1,053; $C_{18}H_{30}O_6Si_2$ (из диэтилфталата), 50%, 156—162°/0,5 *мм*, 1,4770, 1,058; $C_{18}H_{30}O_6Si_2$ (из диметилтерефталата), 37%, 170—174°/0,3—0,4 *мм*, 1,4812, 1,062. М. Э.

**34451. Синтез и свойства трифенилсилоксисиланов и продуктов их гидролиза. Чугунов В. С.**, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1956, № 9, 1059—1061

При конденсации $(C_6H_5)_3SiONa$ (**I**) (из 27,6 *г* $(C_6H_5)_3SiOH$ (**II**) и 4 *г* металлич. Na в 250 *мл* $C_6H_6$) с 20 *г* $SiCl_4$ (**III**) в $C_6H_6$ (0°) получен $(C_6H_5)_3SiOSiCl_3$ (**IV**), выход 72%, т. кип. 256—260°/30 *мм*, т. пл. 47—48°. Гидролиз **IV** 0,1 н. р-ром щелочи и последующее нагревание продукта гидролиза до 150—160° приводит к прозрачному полимеру, размягчающемуся при 65—70°. При действии $C_6H_5Li$ на р-р **IV** в $C_6H_6$ (0°) образуется гексафенилдисилоксан. При действии **I** на **IV** или избытка **I** на **III** происходит дальнейшее замещение атомов Cl на $(C_6H_5)_3SiO$-группы. К охлажд. р-ру **I** (из 5,5 *г* **II** и 1,2 *г* Na в 100 *мл* $C_6H_6$) добавляют 7,8 *г* **IV** в 50 *мл* $C_6H_6$, после кипячения 2 часа выделен $[(C_6H_5)_3SiO]_2SiCl_2$ (**V**), выход 53%, т. пл. 134—135° (из петр. эф). При гидролизе **V** в спирте 1 н. р-ром щелочи образуется *бис*-(трифенилсилокси)-силандиол, выход 90,2%, т. пл. 168—169° (из бзл.). Кипячение 4 часа смеси **I** (из 27,6 *г* **II**) и 3,5 *г* **III** приводит к $[(C_6H_5)_3SiO]_3SiCl$ (**VI**), выход 29,5%, т. пл. 219—220° (из бзл.). При гидролизе **VI** в $C_6H_6$-спирте (1:1) 3%-ным KOH (кипячение 0,5 часа) получают *трис*-(трифенилсилокси)-силанол (**VII**), выход 70%, т. пл. 241—242° (из бзл.). С $SiF_4$ **I** реагирует на холоду с образованием $[(C_6H_5)_3SiO]_3SiF$ (**VIII**), выход 77,4%, т. пл. 230—231° (из бзл.). При гидролизе **VIII** подобно **VI** образуется **VII**, выход 65%. Г. Моцарев

**34452. Синтез соединений с силазиновыми звеньями. Наметкин Н. С., Топчиев А. В., Поваров Л. С., Гарнишевская Г. В.**, Докл. АН СССР, 1956, **109**, № 4, 787—790

Исходя из центахлордисиланметана (**I**), синтезированы соединения с —$CH_2$—Si—NH-звеньями. Взаимодействием **I** с RMgX получены пентаалкилдисиланметаны (**II**). Действием $Br_2$ с постепенным повышением т-ры от 5 до 80° на **II** с последующим удалением HBr и $Br_2$ пропусканием $N_2$ получены $R_3SiCH_2SiR_2Br$ (**III**). Пропусканием в эфирный или толуольный р-р **III** сухого $NH_3$ 15—30 час. получены $R_3SiCH_2SiR_2NH_2$ (**IV**). Эквимолярные кол-ва **III** и **IV** кипятят 10—20 час., пропускают 10 час. $NH_3$, получены $(R_3SiCH_2SiR_2)_2NH$ (**V**). Ниже перечислены R, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, $d_4^{20}$ всех полученных **III**, **IV** и **V**: $CH_3$, 88,8, 170/750, 1,4547, 1,0840; —, —, —, —; 34,5, 93,2, 1,4478, 0,8352; $C_2H_5$, 90,4, 112/3, 1,3828, 1,0757; 61,8, 105/6, 1,4633, 0,8578; 60, 188/2, 1,4809, 0,8860; $C_3H_7$, 87,7, 131—132/1, 1,4752, 1,0021; 72,8, 133/3, 1,4610, 0,8480; 50, 214—216/2,5, 1,4725, 0,8641; $C_4H_9$, 91,6, 179—180/1,5, 1,4748, 0,9667; 80,7, 174/3, 1,4638, 0,8435; 50, 256—257/3,5, 1,4731, 0,8622. Ф. Величко

**34453. Синтез *н*-бутилполититанатов. Минами, Исино** (n-ブチルポリチタネートの合成・南晋一，石野俊夫)，業化學雜誌工, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1955, **58**, № 1, 32—34 (япон.)

Гидролиз $Ti(OC_4H_9)_4$ (**I**) 5—7 час. водой в бутиловом спирте (**II**) при 80—100° и молярном отношении **I** : **II** = 1 : 5 приводит к полимерам тем более высокой степени конденсации, чем больше $H_2O$ : **I**. При $H_2O$ : **I** = 0,5, 1 и 1,5 образуются соответственно $(C_4H_9O)_3TiOTi(OC_4H_9)_3$, $[—TiO(OC_4H_9)_2—]_n$ и $(—TiO_{1,5}OC_4H_9—)$. Исходный **I** (т. кип. 174°/6 *мм*) получен взаимодействием 2 молей $TiCl_4$ с 16 молями **II** с выходом 68%.

Chem. Abstrs, 1956, **50**, № 5, 3218. Katsuya Inouye

**34454. Изучение фосфорилирования. Часть XIII. Кетоксимсульфонаты как промежуточные соединения при образовании пирофосфатов. Кеннер, Тодд, Уэбб** (Studies on phosphorylation. Part XIII. Ketoxime sulphonates as intermediates in pyrophosphate formation. Kenner G. W., Told Alexander R., Webb R. F.), J. Chem. Soc., 1956, May, 1231—1237 (англ.)

Установлено, что при бекмановской перегруппировке арилсульфонильных производных кетоксимов (**I**) в присутствии ионов диалкилфосфорных к-т $(R''O)_2P(O)O^-$ (**II**) образуются тетраалкилпирофосфаты (**III**). В качестве промежуточных продуктов при этом образуются имидоилфосфаты (**IV**): $RR'C{=}NOSO_2Ar \xrightarrow{ArSO_2O^-} (R'C^+{=}NR)$ **II** $(R''O_2P(O)OCR'{=}NR \longrightarrow (R'')_2P(O)OHR'CONHR$ + **III**. Р-цию проводят в среде, не содержащей гидроксилов. На перегруппировку **I** существенное влияние оказывают полярные р-рители. Авторы указывают на два возможных механизма образования **III** из **IV**: один из них связан с обменом сульфонат — фосфат- анионов, согласно другому происходит образование смешанного ангидрида (напр., *n*-нитробензолсульфоновой и дибензилфосфорной к-т). 3,4 *г* ацетоксима обработали 11,6 *г* $(C_6H_5O)_2POCl$ (в пиридине, 0°, 18 час.) и смесь вылили в ледяную воду. Выделившееся масло являлось смесью ацетоксима дифенилфосфата и дифенил-N-метилацетамидоилфосфата. Масло извлекали $CHCl_3$, промыли р-ром $KHCO_3$, водой, сушили $Na_2SO_4$, выход 7,76 *г*, т. кип. 120°/1·10⁻⁴ *мм*). 0,5 *г* неочищ. масла и 0,52 *г* $(C_6H_5CH_2O)_2PO(OH)$ кипятили в 2 *мл* $CCl_4$ 4 часа, промыли насыщ. р-ром $NaHCO_3$, водой. В остатке после удаления летучих в-в в вакууме, установлен **III** (проба с циклогексиламином) (см. Corby и др., J. Chem. Soc., 1952, 1234). Получение **I** осуществлялось по описанному методу (Oxley, Short, J. Chem. Soc., 1948, 1514). Получены (даны т. пл. в °С): циклопентаноноксим-*n*-нитробензолсульфонат (**V**), выход 77, 69, ацетоксимбензолсульфонат, 53, ацетофеноноксим-*n*-толуолсульфонат (**VI**), ~30, циклопентаноноксимбензолсульфонат (**VII**), —, этилметилкетоксимбензолсульфонат (**VIII**), 48. Изучалась скорость перегруппировки **V** и **VII** в $CHCl_3$, $CH_3CN$ и $CH_3NO_2$. В присутствии $(C_2H_5)_3N$ или 2,6-лутидина происходит ингибирование

процесса. Тетрабензилпирофосфат получен из дибензилфосфата (**IX**) и **V** (выход 86%, т. пл. 59—61°), **VII** (выход 16—22%), **VI** (выход в $CH_3CN$ 41, в $CH_3NO_2$ 55%; выход повышается до 75—80% при применении 2 молей **VI**, **VIII** (выход 20—38%). Из **IX** и дифенилфосфата получен дибензилдифенилпирофосфат. Часть XII см. РЖХим, 1955, 28993. Ю. Зиновьев

**34455. Изучение фосфорилирования. Часть XIV. Сольволиз бензилфосфатов фенолами. Кеннер, Матер** (Studies on phosphorylation. Part XIV. The solvolysis by phenols of benzyl phosphates. Kenner G. W., Mather J.), J. Chem. Soc., 1956, Sept., 3524—3531 (англ.)

Исследована р-ция фенола (**I**) с бензилдифенилфосфатом (**II**), приводящая к дифенилфосфату (**III**) и смеси *о*- (**IV**) и *п*-$HOC_6H_4CH_2C_6H_5$ (**V**); р-ция ускоряется в присутствии к-т. Р-ция **I** с дибензилфенилфосфатом (**VI**) и трибензилфосфатом (**VII**) протекает медленнее, а с тетрабензилпирофосфатом (**VIII**) значительно быстрее. Метод может быть использован для дебензилирования. Скорость р-ции не зависит от начальной конц-ии **II**, наблюдается автокатализ и скорость р-ции возрастает при добавлении **III**. В присутствии более сильного катализатора — *п*-толуолсульфокислоты (**IX**) автокатализ подавляется и скорость р-ции пропорциональна конц-ии **II** и **IX**. В присутствии **IX** соотношение **V** к **IV** в продуктах р-ции 0,83 : 1, в отсутствие **IX** преобладает **V**. Сольволиз $C_6H_5CH_2Br$ при помощи **I**, как в присутствии, так и в отсутствие к-ты всегда ведет преимущественно к **V**, образование которого объясняется медленной ионизацией с возникновением $C_6H_5CH_2^+$; в присутствии к-ты возможно образование $(C_6H_5O)_2P(OH){=}O^+CH_2C_6H_5$ или $(C_6H_5O)_2P({=}O)O^+(H)CH_2C_6H_5$, претерпевающих бимолекулярное замещение с образованием **IV**. Скорость р-ции одинакова для **I** и *м*-метоксифенола, значительно меньше для крезола и *п*-хлорфенола. Наблюдается ингибирование р-ции в присутствии $CH_3CN$ или $CH_3OH$. При сольволизе **VIII** при помощи **I** образующаяся $H_4P_2O_7$ в значительной мере распадается до $H_3PO_4$. При замене **I** на крезол образуются $H_5P_3O_{10}$ и $H_6P_4O_{13}$. Содержание **IV** и **V** в смеси с **I** определяют сочетанием с *п*-$O_2NC_6H_4N_2 \cdot Cl$ с образованием 4-бензил-2-*п*-нитрофенилазофенола (**X**), т. пл. 173—174°, и 2-бензил-4-*п*-нитрофенилазофенола (**XI**), т. пл. 150—152°; при избытке соли диазония получается также 2-бензил-4,6-*бис*-*п*-нитрофенилазофенол, т. пл. 214—215°; продукты р-ции разделены хроматографированием на $Al_2O_3$. 0,615 *г* **II** в 10 *мл* **I** нагревают 72 часа при 51°, затем добавляют 25 *мл* $C_6H_6$, экстрагируют насыщ. р-ром $NaHCO_3$, пропускают экстракт через колонну с ионообменной смолой и добавлением $C_6H_{11}NH_2$ выделяют циклогексиламмониевую соль **III**, выход 86%. Из остатка после отгонки $C_6H_6$ и возгонки **I** 10 час. при $10^{-2}$ *мм* выделены **X** и **XI**, отвечающие 0,156 *г* **V** и 0,129 *г* **IV**, общий выход 85,5%, степень дебензилирования 94%. Из 0,315 *г* **II** в 5 *мл* **I** (51°, 70 час.) после разбавления 30 *мл* $CCl_4$ и экстракции 1,5 н. NaOH выделен $C_6H_5CH_2OC_6H_5$ (**XII**), выход 6%. **IV**, **V** и **XII** в условиях опыта в среде **I** стабильны. Из 0,0816 *г* **VI** и 3 *мл* **I** (68 час., 51°) получен кислый фениловый эфир циклогексиламмониевой соли фосфорной к-ты, выход 82%. Приведены колич. данные о скорости р-ций **VI**, **VII**, **VIII** и бензилфенилфосфата с различными фенолами при отсутствии к-т и в присутствии **IX**, HCl, $CCl_3COOH$ и $CF_3COOH$. С. Иоффе

**34456. Новый метод фосфорилирования ароматических аминов. Голдуайт, Сондерс** (A new method of phosphorylating aromatic amines. Goldwhite H., Saunders B. C.), Chemistry and Industry, 1956, № 26, 663—664 (англ.)

При р-ции (*трет*-$C_4H_9O)_2POH$, N-хлорсукцинимида и избытка $C_6H_5NH_2$ образуется соль *трет*-$C_4H_9OP(O)$-$(NHC_6H_5)ONH_3C_6H_5$, которая при нагревании (80°/1 *мм*, 15 час.) разлагается с образованием $ArN{+}HP(O)(OH)O^-$ (**I**) (Ar = $C_6H_5$), выход колич., т. пл. 274° (разл.). Отсутствие NH-частоты в ИК-спектре при 3100—3500 *см*$^{-1}$ подтверждает строение **I** как внутренней соли. Аналогично получены другие **I** (перечисляются Ar, т. пл. в °C (разл.): *п*-$ClC_6H_4$, 270; *п*-$BrC_6H_4$, 272, *п*-$CH_3C_6H_4$, 270. Строение **I** подтверждено электрометрич. титрованием. В. Гиляров

**34457. Синтез хлорангидридов тиофосфиновых кислот. Кабачник М. И., Годовиков Н. Н.**, Докл. АН СССР, 1956, **110**, № 2, 217—219

Описано получение $RPSCl_2$ (**I**) и $C_6H_{11}P(CH_3)SCl$ (**II**) действием $P_2S_5$ на $RPOCl_2$ (**III**) и $C_6H_{11}P(CH_3)OCl$. Получены следующие **I** (указаны R, выход в %, т. кип. в °C/*мм*, $n^{20}D$, $d_4^{20}$, т. пл. в °C дианилидов): $CH_3$, 85, 34—35/8, 1,5520, 1,4302, 177—178; $ClCH_2$, 59, 58—59/8, 1,5770, 1,5984, 118—118,5; $C_2H_5$, 71, 50—61/8, 15450, 1,3643, 112—114; $C_3H_7$, 53, 66—67/10, 1,5360, 1,3005, 133; $C_6H_5$, 65, 87—88/3, 1,6250, 1,4042, 175—176; $C_6H_{11}$, 71, 76—77/2, 1,5622, 1,3037, 122—123. Выход **II** 70%, т. кип. 89—90°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,5570, $d_4^{20}$ 1,1713; моноанилид, т. пл. 133,5—136°. Смесь 0,1 моля **III** и 0,025 моля $\cdot P_2S_5$ нагревают при 135—160° в атмосфере $CO_2$ 3—4 часа, из дистиллата выделяют **I**. С. Иоффе

**34458. Гетероциклические фосфорорганические соединения. I. Пентаметиленфосфиновая кислота. Косолапов** (Heterocyclic organophosphorus compounds. I. Pentamethylenephosphinic acid. Kosolapoff Gennady M.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 24, 6658—6659 (англ.)

При р-ции $(CH_2)_5(MgBr)_2$ (**I**) с $(C_4H_9O)_2P(O)H$ (**II**) образуется полимерный продукт, из **I** и $(C_2H_5)_2NP$-$(O)Cl_2$ получен $(CH_2)_5P(O)OH$ (**III**). $(CH_2)_5Br_2$ (**IV**) приготовлен из тетрагидропирана и очищен перегонкой с паром, выход 91—93%. К **I** из 98 *г* **IV** и 20,8 *г* Mg в 400 *мл* эфира постепенно добавлено 81 *г* **III** в 100 *мл* абс. эфира, смесь перемешана и нагрета 3 часа, через 12 час. после обычной обработки и отгонки р-рителя образовавшийся $(CH_2)_5P(O)N(C_2H_5)_2$ гидролизован 400 *мл* конц. HCl, после упаривания до 300 *мл*, разбавления водой до 1,5 *л*, фильтрат пропущен через колонку с ионообменной смолой, упарен до 500 *мл*, прибавлен р-р $Ba(OH)_2$ до pH 10, осадок Ba-солей полимерных к-т отделен и промыт водой, фильтрат упарен до 400 *мл*, $Ba^{2+}$ осажден $H_2SO_4$ (1 : 1), фильтрат упарен до постоянного веса (20 *г*), остаток в $C_6H_6$ после отгонки воды обработан 31 *г* $PCl_5$, смесь нагрета 2 часа, после отгонки $C_6H_6$ и $POCl_3$ при 30 *мм* остаток медленно прибавлен к $C_4H_9ONa$ (из 4,6 *г* Na и 150 *мл* $C_4H_9OH$), выделено 9 *г* $(CH_2)_5$-$P(O)OC_4H_9$ (**V**), т. кип. 85°/1,5 *мм*. После омыления **V** нагреванием с 50 *мл* конц. HCl, получено 5,8 *г* **III**, т. пл. 128—129° (бзл.-$C_6H_{14}$; 1 : 6). Из **III** получен $(CH_2)_5P(O)Cl$, т. кип. 151—152°/30 *мм*, из которого синтезирован чистый **V**, т. кип. 80°/1 *мм*, $n^{30}D$ 1,4405. И. Белецкая

**34459. Получение 6-хинолил- и 6-хинолилметилфосфиновых кислот. Косолапов** (Preparation of 6-quinolyl- and 6-quinolylmethyl-phosphonic acids. Kosolapoff Gennady M.), J. Organ. Chem., 1956, **21**, №9, 1046 (англ.)

Описано получение 6-хинолил-(**I**) и 6-хинолилметилфосфиновой к-ты (**II**) из *п*-аминофенил-(**III**) и *п*-аминобензилфосфиновой к-ты (**IV**) по р-ции Скраупа. Кипятят 1,5 часа смесь 3 *г* **III**, 13 *мл* 70%-ной $H_2SO_4$, 4 *г* глицерина и 3,5 *г* нитробензола, разбавляют 20 *мл* воды, отгоняют с паром летучие продукты, фильтрат после отделения смолы подщелачивают 20%-ным NaOH, осадок растворяют в 15%-ной HCl и осаждают NaOH, выход **I** 56%, т. пл. 303—304°. Ана-

логично из 6 *г* **IV**, 26 *г* 70%-ной $H_2SO_4$, 8 *г* глицерина и 7 *г* нитробензола получен **II**, выход 54%, т. разл. 328—329°. С. Иоффе

34460. **Реакция трибутиларсенита с бензилмагнийхлоридом. Лавессон** (The reaction of tributyl arsenite with benzylmagnesium chloride. Lawesson Sven-Olov), Arkiv kemi, 1956, **10**, № 6, 167—170 (англ.)

Изучена возможность получения $C_6H_5CH_2AsO_3H_2$ взаимодействием трибутиларсенита (**I**) и $C_6H_5CH_2MgCl$ (**II**). К р-ру 80 *г* **I** в 150 *мл* эфира при —70° за 2 часа прибавлен р-р **II** (из 25,8 *г* $C_6H_5CH_2Cl$ (**III**) и 5 *г* Mg) в 120 *мл* эфира; после обычной обработки выделено 4,8 *г* трибензиларсина, т. пл. 102—104° (из сп.), 15,4 *г* $(C_6H_5CH_2)_2AsO_2H$, т. пл. 208—210° (из сп.), 4,1 *г* дибензила и 17 *г* $C_4H_9OH$. **I** и **III** при кипячении не реагируют между собой. Из метил-(2-нафтил)-карбинола и $SOCl_2$ в эфире получен α-(2-нафтил)-хлорэтан (**IV**), выход 82%, т. кип. 124°/2 *мм*, т. пл. 59—61° (из петр. эф.). Взаимодействия между **IV** и $Na_3AsO_3$ не отмечено. А. Берлин

34461. **Предположительное разветвленное строение 2,2′-динафтилдиселенида. Бергсон** (On the hypothetical branched structure of 2,2′-dinaphtyldiselenide. Bergson Göran), Arkiv kemi, 1956, **10**, № 2, 127—134 (англ.)

Методами спектроскопии и физ.-хим. анализа исследованы продукты р-ции диазотированного β-нафтиламина с $K_2Se_2$ а также 2,2′-динафтилмоноселенида (**I**) с Se. Доказана ошибочность утверждения (Loevenich и др., Ber., 1929, **52**, 2856) об образовании в этих условиях диселенида с группировкой > Se=Se. В обоих случаях получена смесь **I** и 2,2′-динафтилдиселенида (**II**) линейного строения. Приведены кривые УФ-спектров **I**, **II**, их смесей и продуктов обеих р-ций, а также диаграмма плавкости системы **I**—**II**. Ф. В.

34462. **О селеновых производных трополона. Сэбэ, Мацумото** (On selenium derivatives of tropolones. Sebe Eigai, Matsumoto Satoshi) 東北大學理科報告, Тохоку, дайгаку рика хококу, Sci. Repts Tohoku Univ., 1954, **38**, № 4, 297—307 (англ.)

При нагревании трополона (**I**) и его производных с $SeO_2$ в амиловом спирте (**II**) образуются диселениды (**III**) (атомы Se у атомов C в **I** рядом с C=O и C—OH-группами). 5 *г* **I** и 10 *г* $SeO_2$ в 25 *мл* **II** нагревают 20 час., нейтрализуют р-ром NaOH, р-ритель отгоняют с паром, фильтрат подкисляют разб. $H_2SO_4$, из осадка экстрагируют в аппарате Сокслета ацетоном и $C_6H_6$ **III**, который очищают обработкой р-ром $NaHCO_3$ и подкислением, т. пл **III** ~184° (разл.; из бзл.). Аналогично из 3-бром-**I** получен 3-бром-**III**, т. пл. 180—183° (разл.), из 7-бромхинокитиола (хинокитиол, *м*-изопропилтрополон **IV**) соответствующий **III**, т. пл. 132—133° (из разб. $CH_3OH$). Для получения **III** с *м*-$(CH_3)_2CH$-группой (**IIIa**) нагревают **IV** и $SeO_2$ 20 час., нейтрализуют, отгоняют с паром р-ритель, фильтрат после отделения Se подкисляют 2 н. $H_2SO_4$, осадок растворяют в $C_6H_6$ и выделяют **IIIa**, т. пл. 179—180°; Na-соль, т. пл. > 260°; Cu-соль, т. разл. ~190°; Fe-соль, т. пл. >300°; Al-соль, т. разл. 235—240°; диацетат **IIIa**, т. пл. 88—93°, дибензоат, т. пл. 127° (из ацетона). Обработкой **IIIa** эфир. р-ром $CH_2N_2$ или действием $(CH_3)_2SO_4$ на Na-соль **IIIa** получен диметиловый эфир, т. пл. 200—201° (из бзл.), из Na-соли **IIIa** и *n*-нитробензилйодида в $C_6H_6$ (нагревание 1 час) получен ди-*n*-нитробензиловый эфир **IIIa**, т. пл. 145—147° (из $CH_3OH$). При обработке **IIIa** $NH_2OH \cdot HCl$ в пиридине количественно отщепляется Se и образуется **IV**. Действием *n*-$CH_3C_6H_4N_2Cl$ (из 2 *г* *n*-$CH_3C_6H_4NH_2$) на 3 *г* **IIIa** в 20 *мл* 2 н. NaOH и 300 *мл* $H_2O$ при 0° с последующей обработкой спиртом отделен *n*-толилазо-**IV**, т. пл. 130° (из сп.). Подкислением спирт. фильтрата и нагреванием осадка $CH_3COOH$, содержащей несколько капель конц. HCl, выделен моногидрат **IIIa** с одной *n*-$CH_3C_6H_4N_2$-группой в пара-положении, т. пл. 120—125°. Р-р 3 *г* **IIIa**, 4 *г* малеинового ангидрида (**V**) в 20 *мл* ксилола нагревали 7 час., осадок растворен в 5%-ном р-ре $NaHCO_3$ при 60—80°, из подкисленного фильтрата экстрагируют бензолом **IIIa** и затем этилацетатом продукт р-ции, после отгонки р-рителя и обработки остатка этилацетатом выделен тетрагидрат аддукта **V** и **IIIa** (2 : 1), т. пл. 265° (из $CH_3COOH$), из р-ра в этилацетате выделен аддукт **V** и **IV**, т. пл. 195—196° (из этилацетата). При бромировании **IIIa** в $CS_2$ (2 часа, 20°) с последующим нагреванием смеси 10 час., отгонки р-рителя, отделения **IIIa**, обработки фильтрата бензолом, отгонки $C_6H_6$ и прибавления *n*-толуидина получено *n*-толуидиновое производное 7-бром-**IV**, т. пл. 90—92° (из бзл.), из которого действием разб. $H_2SO_4$, затем щелочи выделен 7-бром-**IV**, т. пл. 50—52°. При окислении **IIIa** 30%-ной $H_2O_2$ или $KMnO_4$ образуется изопропилмуконовая к-та, которая в дальнейшем превращается в щавелевую и изомасляную к-ты. Приведены кривые УФ-спектров **IIIa**, его диметилового эфира и 7-бромпроизводного. Р. Стерлин

34463. **Реакции галоидных алкилов с фтористым калием. Китано, Фукуи** (ハロゲン化アルキルとフッ化カリウムとの反應.北野尙男,福井謙一),工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1955, **58**, № 5, 352—355 (япон.)

При р-ции между галоидными алкилами $C_{4-8}$ и KF без р-рителя при т-ре кипения смеси образуются RF с выходами < 20%. Одновременно образуются олефины с выходом до 7%. Выход RF повышается до 30—70% при применении $(CH_2OH)_2$ (**I**) как р-рителя и ведением р-ции при 180°. При этом образуются также моноалкиловые эфиры **I**. Описанным методом из KF и $C_6H_5CH_2X$ синтезирован $C_6H_5CH_2F$ с выходом 20—28%. Установлены следующие ряды сравнительной реакционной способности: а) KF ≫ $NH_4F$ ≅ NaF > LiF; б) RJ > RBr > RCl > RF; в) сульфаты > галоидалкилы > хлорацетаты > ацетаты ≃ феноляты; г) $C_6H_5CH_2X$ < *н*-RX < *втор*-RX < *трет*-RX.

Chem. Abstrs, 1956, **50**, № 6, 3995. Katsuya Inonye

34464. **Металлорганические реакции ω-фторалкилгалогенидов. I. Получение ω-фторалкилмагнийгалогенидов. Паттисон, Хауэлл** (Organometallic reactions of ω-fluoroalkyl halides. I. Preparation of ω-fluoroalkylmagnesium halides. Pattison F. L. M., Howell W. C.), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 8, 879—882 (англ.)

Описано получение и свойства. $F(CH_2)_n$ COOH (**I**), где $n = 6$—10, из $F(CH_2)_nCl$ (**II**) путем карбоксилирования $F(CH_2)_nMgCl$. В качестве побочного продукта образуются $(CH_2)$ $(COOH)_2$ (**III**). Приводятся значения *n*, выход **I** в %, выход **II** в %, т. кип. **I** в °C/*мм*, $n^{25}D$ или т. пл. **I**: 6, 64, 18, 132—134/10, 1,4207; 7, 65, 14, 132—133/4, 35—35,5°; 8, 66, 12, 89—90/0,2, 1,4289, т. пл. **I** ~18°; 9, 73, 12, 90—95/0,1, 49—49,5; 10, 63, 12, 113—115/0,25, 36—36,5°. Из **II** ($n < 6$) не удается получить **I**. При р-ции $F(CH_2)_6Br$ с Mg с последующим карбоксилированием получают **I** ($n = 6$) с выходом 31,5%, $Br(CH_2)_6COOH$ с выходом 22,5% и **III** ($n = 6$) с выходом 12%. Из $F(CH_2)_6J$ выделен в этих условиях только $J(CH_2)_6COOH$ с выходом 23,4%. Пригодным катализатором р-ции **II** с Mg является $C_4H_9Cl$; следует применять тщательно очищ. **II** при конц-ии **II** в р-ре ~10% и проводить р-цию при ~20°. Из $F(CH_2)_{10}Br$ получают **I** ($n = 10$) с выходом 42,2%, $Br(CH_2)_{10}COOH$ с выходом 22,5% и **III** ($n$=10) с выходом 12%. В типичном опыте в атмосфере $N_2$ добавляют к 0,124 моля Mg в 15 *мл* эфира 3 *г* $C_4H_9Cl$, через 1 час добавляют

за 2 часа 0,072 моля **II** ($n = 6$) в 90 *мл* эфира и перемешивают 4 часа, фильтруют под давлением $N_2$ и добавляют фильтрат за 1 час к твердой $CO_2$ в абс. эфире; перемешивают 1 час, через 12 час. (охлаждение) подкисляют 10%-ной $H_2SO_4$, экстрагируют эфиром **I**, **II** и **III** ($n$ везде 6). Из 0,071 моля $F(CH_2)_6Br$ в 133 *мл* эфира, 0,124 моля Mg, активированного 2 *г* $C_2H_5Br$, выделяют **I**, $Br(CH_2)_6COOH$ и **III**. В работе впервые доказана способность органич. фторидов участвовать в р-ции Гриньяра. С. Иоффе

**34465. Присоединение алканолов к 1,1,2-трихлор-3,3,3-трифторпропену — некоторые исправленные данные.** Парк, Суини, Лачер (The addition of alkanols to 1,1,2-trichloro-3,3,3-trifluoropropene — some corrective data. Park J. D., Sweeney W. M., Lacher J. R.), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 9, 1035—1036 (англ.)

В развитие работы (J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74**, 4104) о присоединении спиртов к $CF_3CCl{=}CCl_2$ (**I**) приведены уточненные данные о физ. свойствах полученных эфиров общей ф-лы $CF_3CCl{=}CClOR$ (**II**), где $R = CH_3$ (**III**), $C_2H_5$ (**IV**), *н*-$C_3H_7$ (**V**) и *н*-$C_4H_9$ (**VI**). Действием $Br_2$ на **III** получен $CF_3CClBrCClBrOCH_3$. При гидролизе **II** 90%-ной $H_2SO_4$ (Young, Tarrant, J. Amer. Chem. Soc., 1949, 71, 2432; 1950, 72, 1860) получают $CF_3CHClCOOR$, где $R = CH_3$ (**VII**), $C_2H_5$ (**VIII**), *n*-$C_3H_7$ (**IX**) и *н*-$C_4H_9$ (**X**), которые могут быть превращены в $CF_3CHClCONH_2$. В качестве побочного продукта при разгонке полученного в предыдущей работе **III** выделен $CF_3CHClC(OCH_3)_3$ (**XI**). Для описанных в-в приведены т. кип. в °C/*мм*, $n^{20}D$, $d_4^{20}$, магнитная восприимчивость: **III** 115°/626, 1,4070, 1,4981, −93,5; **IV**, 130/612, 1,4058, 1,3945, —106,7; **V**, 74,5/43, 1,4123, 1,3330, —121,6; **VI**, 81/29, 1,4180, 1,2581, —138,6; **VII**, 104/628, 1,3588, 1,4170, —83,4; **VIII**, 119/620, 1,3634, 1,3215, −98,2; **IX**, 135/629, 1,3733, 1,2678, −108,9; **X**, 156/627, 1,3803, 1,2275, —118,0; **XI**, 150/626, 1,3842, 1,3311, —. С. Иоффе

**34466. Некоторые реакции производных монофторуксусной кислоты.** Китано, Фукуи, Нодзу, Осака (モノフルオール酢酸誘導體の二, 三の反應について. 北野尙男, 福井謙一, 野津龍三郎, 大坂太一郎), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1955, **58**, № 3, 224—226 (япон.)

Синтезированы нитрилы, эфиры и смешанные ангидриды $CH_2FCOOH$ (**I**) и $CH_2FCOCHFCOOH$ (**II**) и изучена токсичность некоторых из них для мышей. К р-ру 60 *г* KF в 50 *мл* $(CH_2OH)_2$ прибавляют по каплям за 1 час при 170° 30 *г* $ClCH_2CN$ в 30 *мл* $(CH_2OH)_2$, выделен $FCH_2CN$ (**III**), выход 38%, т. кип. 83—84°, $n^{20}D$ 1,3430. Гидролизом **III** 30%-ной HCl получена **I**, выход 94%, т. кип. 166—168°. Аналогично **III** синтезированы $CH_3CHFCN$, выход 60%, т. кип. 83—85°/765 *мм*, и $CH_2FCH_2CN$, выход 43%, т. кип. 99—103°/180 *мм*. Из 92 *г* **III** и 370 *мл* $C_4H_9OH$ при 0° получен $CH_2FCOOR$ (**IV**) ($R = C_4H_9$), выход 90%, т. кип. 152—153°. Аналогично синтезированы следующие **IV** (указаны R, выход в %, т. кип. в °C): $C_3H_7$, 87, 135—137; *изо*-$C_3H_7$, 85, 123—125; *изо*-$C_4H_9$, 88, 143—145; $C_5H_{11}$, 83, 171—173; *изо*-$C_5H_{11}$, 85, 166—168; $C_6H_{13}$, 75, 185—188; $(C_2H_5)_2CHCH_2$, 84, 180—183; $C_8H_{17}$, 85, 109—110/10 *мм*; $C_4H_9(C_2H_5)CHCH_2$, 83, 99—100/10 *мм*; $C_9H_{19}$, —, 112—113/10 *мм*; $C_2H_5OCH_2CH_2$, 78, 75—78/10 *мм*; $C_3H_7OCH_2CH_2$, 81, 95—96/10 *мм*; $C_4H_9OCH_2CH_2$, 80, 111—113/10 *мм*; $FCH_2CH_2$ (**V**), 82, 155—158; $CH_3(CH_2F)CH$, —, 165—168; $CH_3(CH_2Cl)CH$, —, 186—188; $CH_3(CH_2Br)CH$, —, 120—123/60—65 *мм*; $CH_2{=}CHCH_2$, 80, 63—65/50 *мм*. Ряд **IV** получен взаимодействием спирт. р-ра $FCH_2CONH_2$ (**VI**) со спиртами в присутствии эквимолярного кол-ва $BF_3$ с последующим нагреванием смеси (указаны R, выход в %, т. кип. в °C): $CH_3$, 85, 103—105; $C_2H_5$ (**VII**), 74, 118—120; *втор*-$C_4H_9$, 50, 139—141; *трет*-$C_4H_9$, 37, 127—129. Из **IV** по Клайзену получены следующие алкиловые эфиры **II** (указаны алкильный радикал, выход в %, т. кип. в °C/*мм*): $CH_3$, 19, 105—106/24; $C_2H_5$, 22, 111—112/25; $C_3H_7$, 26, 124—125/30; *изо*-$C_3H_7$, 28, 119—120/25; $C_4H_9$, 21, 131—132/25; *изо*-$C_4H_9$, 20, 126—127/24; *изо*-$C_5H_{11}$, 17, 132—133/26. Р-цией 0,1 моля $FCH_2COX$ (**VIII**) с 0,125 моля $CH_3COONa$ или $CH_2XCOONa$ (X = галоид) (100°, 1 час) получены ангидриды $CH_2FCOOOCCH_2X$ (указаны X, выход в %, т. кип. в °C/20 *мм*): F, 84, 99—101; H, 56, 62—64; Cl, 42, 106—107; Br, 49, 117—119. Из **VIII** получены также **IV** ($R = (CH_2)_4X$) (указан X, выход в %, т. кип. в °C/10 *мм*): Br, 80, 93-95; Cl, 80, 71—74; F, 26, 57—58. При р-ции **VIII** с тетрагидрофураном образуется $X(CH_2)_4O_2CCH_2F$. Приведены миним. смертельные дозы (в *мг/кг*) для *Rattus norvegicus* и *Rattus alexandricnus* соответственно: $CH_2FCOONa$ 8,0, 2,0; **VII** 7,0, 2,0; **VI** 8,0 2,0; **III** 7,5, —; **V** 4,0, 1,0.

Chem. Abstrs, 1956, **50**, № 6, 4108. K. J.

**34467. Новые производные фторуксусной кислоты.** Китано, Фукуи, Нодзу, Осака (モノフルオール酢酸の新誘導體. 北野尙男, 福井謙一, 野津龍三郎, 大坂太一郎), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1955, **58**, № 1, 54—57 (япон.)

Различными методами синтезированы следующие $CH_2RCOOR$ (приведены R, т. кип. в °C, $n^{20}D$, $d_4^{20}$, для ароматич. — только т. пл. в °C): $C_3H_7$, 136, 1,3889, 1,0561; *изо*-$C_3H_7$, 125, 1.3843; 0,1445; $CH_2{=}CHCH_2$, 137, 1,4074, 1,0977; $CH{\equiv}CCH_2$, 56/10 *мм*, —, —; $C_4H_9$, 153, 1,3970, 1,0231; *изо*-$C_4H_9$, 145, 1,3940, 1,0096; *трет*-$C_4H_9$, 40/20 *мм*, —, —; $C_5H_{11}$, 172, 1,4043, 1,0005; *изо*-$C_5H_{11}$, 167, 1,4024, 0,9597; $C_6H_{13}$, 184, 1,4103, 0,9819; $C_7H_{15}$, 207, 1,4158, 0,9606; $C_8H_{17}$, 87/3 *мм*, 1,4204, 0,9419; $C_{10}H_{21}$, 148/20 *мм*, —, —; $C_{12}H_{25}$, 131/3 *мм*, 1,4330, —; $C_{14}H_{29}$, 175/6 *мм*, —, —; циклогексил, 67/2 *мм*, 1,4388, —; $FCH_2CH_2$, 155, 0,3923, 1,2910; $ClCH_2CH_2$, 178, 1,4200, 1,3233; $BrCH_2CH_2$, 50/3 *мм*, —, —; $JCH_2CH_2$ 100/15 *мм*, —, —; $CH_3S$, 140, —, —; $CH_3Se$, 142, —, —; $C_6H_5$, 65, т. кип. 100°/19 *мм*, $n^{65}D$ 1,4750; *n*-$FC_6H_4$, 66; *n*-$ClC_6H_4$, 51; *n*-$BrC_6H_4$, 62; *n*-$NO_2C_6H_4$, 92; $C_6Cl_5$, 137; $C_6H_5S$, 38, т. кип. 135°/19 *мм*; $C_6H_5COCH_2$, 97; *n*-$BrC_6H_4COCH_2$, 97; *n*-$BrC_6H_4CH_2$, 45; *n*-$NO_2C_6H_4CH_2$, 76. Р-цией Фриделя — Крафтса из галоидбензолов или нафталинов получены следующие кетоны $RCOCH_2X$ (приведены R, X, т. кип. в °C/2 *мм*, т. пл. в °C, т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона в °C, т. пл. n-нитрофенилгидразона в °C, т. пл. семикарбазона в °C): *n*-$C_6H_4$, H, 85, −3, 235, 233, 219; $C_6H_5$, F, 107, 29, 210, —, 171; *n*-$FC_6H_4$, F, 110, 53, 190, 156, 187; *n*-$FC_6H_4$, Cl, 137, 49, 205, —, —; *n*-$ClC_6H_4$, F, —, 54, 208, —, —; *n*-$FC_6H_4$, Br, 153, 49, 212, —, —; *n*-$BrC_6H_4$, F, —, 72, 203, —, —; *n*-$JC_6H_4$, F, —, 108, 201, —, —; 1,4 F-$C_{10}H_6$, H, —, 39; пикрат, т. пл. 91°; 1,4-$FC_{10}H_6$, F, —, 54, 221, —, —. Получены также следующие амиды, анилиды и гидразиды фторуксусной к-ты (приведены исходный амин, выход в %, т. пл. в °C): $C_6H_5NH_2$, 95, 76; *n*-$CH_3C_6H_4NH_2$, 90—95, 130; *n*-$FC_6H_4NH_2$, 80—85, 119; *n*-$ClC_6H_4NH_2$, 80, 132; *n*-$BrC_6H_4NH_2$, 80, 151; *n*-$JC_6H_4NH_2$, 72, 138; $C_6H_{11}NH_2$, 90, 100; *n*-$NO_2C_6H_4NH_2$, 87, 197; *n*-$H_2NSO_2C_6H_4NH_2$, 90, 216; *n*-$CH_3CONHSO_2C_6H_4$-$NH_2$, 90, 230; $C_6H_5NHNH_2$, 70, 105; $HOCH_2CH_2NH_2$, 73, 23. Синтезирован также $CH_3CHFCONHC_6H_5$, выход 30%, т. пл. 62°.

Chem. Abstrs, 1956, **50**, № 5, 3293. Katsuya Inonye

**34468. Синтез фтористых ацилов.** Китано, Фукуи (フシ化アシルの合成について. 北野尙男, 福井謙一), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem.

Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 1955, **58**, № 6, 453—456 (япон.)

Взаимодействием (3 часа в нитробензоле при 100—130°) эквимолярных кол-в KF и следующих реагентов: А) $CH_3COCl$ (**I**), Б) **I** + $CH_3COOH$ (**II**), В) $(CH_3CO)_2O$ (**III**), Г) **II** + **III**, Д) **II** + $C_6H_5COCl$ (**IV**), Е) **III** + **IV**, Ж) **II** + $CCl_3C_6H_5$ получены $CH_3COF$ (**V**) с выходом 49—89% (на KF). Выход > 89% получен в случаях Б, В, Г и Д. При р-ции 1 моля $KHF_2$ (98%-ной чистоты) с 2 *экв* **I** или смеси **I** и **II** (2 : 1) в нитробензоле при 100° выход **V** равен 68—78%. Выделение р-ции $KHF_2$ с **III** в среде **III** при 120—130° повышает выход **V** до 89—95%. Эффективность щел. фторидов падает в ряду $KHF_2 > NaHF_2 \approx KF > NH_4HF_2 > NaF \cong NH_4F \gg LiF$. Проведены следующие р-ции (указаны исходные в-ва, выход в % и т. кип. полученных RCOF): $FCH_2COCl$, $KHF_2$, 70, 51—52; $ClCH_2COCl$, $KHF_2$, 68, 75—76; $BrCH_2COBr$, $KHF_2$, 65, 97—99; $FClCHCOCl$, $C_6H_5COF$, 77, 49—50; $FBrCHCOCl$, $C_6H_5COF$, 75,83—85; $Cl_2CHCOOH$, $C_6H_5COF$, 84, 72—73; $CCl_3COH$, $C_6H_5COF$ + KF, 88, 66—67; $CF_3COOH$, $C_6H_5COF$, 70, —57; $(C_2H_5CO)_2O$ + $C_2H_5COCl$, $KHF_2$, 96, 44—45; $(C_3H_7CO)_2O$ + $C_3H_7COCl$, $KHF_2$, 90, 65—66; $(C_4H_9CO)_2O$ + + $C_4H_9COCl$, $KHF_2$, 92, 86—88; $C_5H_{11}COOC_2H_5$, $C_6H_5COF$, 72, 111—113; $C_6H_{13}COOH$, $C_6H_5COF$, 87, 136—138; $C_7H_{15}COOH$, $C_6H_5COF$, 79, 157—158.

Chem. Abstrs, 1956, **50**, № 7, 4841. Katsuya Inonye

**34469. Перфторалкильные производные серы. Часть V. α,α-Дифтор-α-трифтортиоуксусная кислота. Хасельдине, Найман** (Perfluoroalkyl derivatives of sulphur. Part V. αα-Difluoro-α-trifluorothioacetic acid. Haszeldine R. N., Nyman F.), J. Chem. Soc., 1956, Aug., 2684—2689 (англ.)

При электрохим. фторировании $HSCH_2COOH$ (**I**) в безводн. HF образуется $SF_3CF_2COOH$ (**II**) наряду с $SF_5CF_2COF$ (**III**), который не удалось очистить. При р-ции Ag соли **III** (**IV**) с $Cl_2$ образуется $CF_2ClSF_5$ (**V**). Электрохим. фторирование $CH_3J$ приводит к образованию $CF_4$, $CHF_3$, $CH_2F_2$ и $CH_3F$, но не $CF_3J$ или $CF_3 \cdot JF_4$. Подвергают электролизу 200 *г* **I** в 7 *кг* HF (содержание воды < 0,2% при 10 *а* и 4,2 *в* (плотность тока 0,0008 *а/см²*). После пропускания 780 *а-час* добавляют еще 100 *г* **I** и пропускают еще 320 *а-час* при 14 *а* и 4,4 *в* (плотность тока 0,0011 *а/см²*). После 630 *а-час* добавляют еще 200 *г* **I** и продолжают электролиз до 2770 *а-час*. Из продуктов р-ции, сконденсированных при —78° и —183°, выделены (в скобках выход в %): **II** (3%), т. кип. 132,5°, $CF_3COOH$ (7%), неочищ. **III**, т. кип. 21,5—22,5°, $CHF_3$ (25%), $C_2F_6$ (7%), $CF_3COF$ (2%), $COF_2$ (8%), $CO_2$ (2%), $SF_6$ (30%), $SO_2F_2$ + $SOF_2$ (20%), $CF_3SF_5$ (5%). Из **II** в воде и $Ag_2CO_3$ количественно получена Ag-соль **II**. Точной нейтр-цией 0,1 н. NaOH получена Na-соль **II**, S-бензилтиурониевая соль **II**, т. пл. 112° (разл.). 5,24 *г* смеси Ag-соли **II** и **IV** запаивают в ампулу с 1,007 *г* сухого $Cl_2$. Р-ция при —23° проходит за несколько минут; через 24 часа (~ 20°) выделено 0,512 *г* **V**, т. кип. 16,5°, наряду с $CO_2$, $SiF_4$, $SOF_2$ и $COF_2$. Приведены ИК-спектры **II**, **III**, **V**. Na- и Ag-солей **II**. Часть IV см. РЖХим, 1957, 11799. С. Иоффе

---

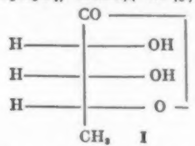
**См. также раздел** *Промышленный органический синт* **и рефераты: Общие методы** 33438, 34039, 35383, 35471. Соединения алифатич. 34154, 34156, 34005, 35469, 35470, 35472, 35687, 35692, 35707; алициклич. 35685, 35694; ароматич. 33541, 33548, 33936, 34159, 35013, 35257, 35570—35573, 35577, 35579, 35581—35584, 35688—35691, 35693, 35697, 35945; гетероциклич. 33576, 33934, 34159, 34646, 34648, 35588, 35695, 35696, 35698, 35699, 35701—35706, 35944; элементорганич. 34151, 34157, 34956, 35000—35003; с мечеными атомами 33852, 33856

## ПРИРОДНЫЕ ВЕЩЕСТВА И ИХ СИНТЕТИЧЕСКИЕ АНАЛОГИ

Редакторы *Л. Д. Бергельсон, М. М. Ботвиник, А. Д. Кузовков, В. В. Некрасов, И. В. Торгов, Л. М. Уткин, В. В. Шпанов*

**34470. Конфигурация диоксивалеролактона. Лукеш, Ярый** (Konfigurace dihydroxyvalerolaktonu. Lukeš Rudolf, Jarý Jiří), Chem. listy, 1955, **49**, № 12, 1808—1814 (чеш.); Сб. чехосл. хим. работ, 1956, **21**, № 5, 1188—1195 (нем.; рез. русс.)

Показано, что α,β-диокси-γ-валеролактон (**I**) имеет рибоконфигурацию (ср. Wichterle, Chem. Listy, 1939, **33**, 35). При восстановлении **I** $LiAlH_4$ получили метилтетрит (**II**), т. пл. 79—80°, и установили, что он идентичен с метилтетритом, полученным ранее (Gilmour R., J. Chem. Soc., 1914, **105**, 75) при восстановлении **I** NaHg. С целью сравнения авторы приготовили DL-ликсометилит (**III**) и L-рибометилит. Метилтетрит **II**, полученный при восстановлении **I**, идентичен DL-рибометилиту. Синтез **II** и **III** проводили описанными для других сахаров методами, причем вместо обычно применяющихся метан- и этантиолов использовали более выгодный этандитиол. α-Ангеликалактон (**IV**), т. кип. 55—59°/15 *мм*, получен деструктивной перегонкой при нагревании до 130° (баня) и 200—230 *мм* ацетиллевулиновой к-ты. β-Ангеликалактон (**V**), т. кип. 85—92°/15 *мм*, получен из **IV** изомеризацией при нагревании с триэтиламином. Диоксивалеролактон **I** $C_5H_8O_4$, выход 20%, т. пл. 100—101°




(из сп.), получен по улучшенному методу Тиле (Thiele J. и др., Liebigs Ann. Chem., 1901, **319**, 194) из **V** действием 1%-ного $KMnO_4$, а затем обработкой $Ba(OH)_2$ и удалением минер. в-в из фильтрата «катексом FK» и упариванием р-ра в вакууме. Тетраацетил DL-рибометилит $C_{13}H_{20}A_8$, выход 82%, т. кип. 102—103°/0,08 *мм*, $n^{19}D$ 1,4390, получают из **I** кипячением 4 часа с $LiAlH_4$ в тетрагидрофуране, после разбавления водой добавляют избыток 50% $CH_3COOH$, упаривают в вакууме, к остатку добавляют избыток $(CH_3CO)_2O$ и нагревают 1 час при 100°, затем 3 часа при 140—150° (баня), $(CH_3CO)_2O$ отгоняют в вакууме и выделяют обычным способом. DL-рибометилит **II** $C_5H_{12}O_4$, выход 53%, т. пл. 79—80° (из этилацетата), получают из предыдущего в-ва в спирт. р-ре 1 н. NaOH (8 час., ~ 20°), фильтрацией через «катекс FK» и упариванием при 40° (баня) в вакууме. Тетрабензоил-DL-рибометилит $C_{33}H_{28}O_8$, выход 81%, т. пл. 135,5—137° (из сп.), получен из **II** обработкой $C_6H_5COCl$ в пиридине (4 дня, 20—22°) с последующей экстракцией $CHCl_3$. Дибензаль-DL-рибометилит $C_{19}H_{20}O_4$, выход 98%, т. пл. 168—169° (из сп.), получают из **II** обработкой бензальдегидом и конц. HCl (12 час., 0°). Этилмеркапталь-DL-арабинозы $C_7H_{14}O_4S_2$, выход 96%, т. пл. 109,5—110° (из сп.), синтезируют из D-арабинозы действием этандитиола и конц. HCl (70 мин. взбалтывания). DL-ликсометилит (**VI**), выход 83%, т. пл. 109,5—110° (из сп.), получают из предыдущего в-ва кипячением (2 часа) со скелетным Ni в 70%-ном $C_2H_5OH$. Тетрабензоил-**VI**, выход 86%, т. пл. 150—151° (из сп.), получают из **VI** обработкой $C_6H_5COCl$ в пиридине. **VI** не образует кристаллич. бензальпроизводного. Дибензальадонит (**VII**), т. пл. 171—172°, получают из адо-

нита обычным способом. DL-1-ацетил-2,3;4,5-дибензальадонит, выход 83%, т. пл. 136—137° (из сп.), получают из **VII** обработкой $(CH_3CO)_2O$ в пиридине 5 дней при 18—20°. DL-1-бензоил-2,3;4,5-дибензальдонит, выход 91%, т. пл. 153,5—154,5° (из сп.), получают из дибензальадонита после обработки $C_6H_5COCl$ в пиридине (2 дня, 18—20°). DL-1-тозил-2,3,4,5-дибензальадонит $C_{26}H_{26}O_7S$, выход 94%, т. пл. 157—159° (из сп.) (т. пл. определена обычным способом, при медленном нагревании т. пл. 146—147°), получают из **VII** и *n*-$CH_3C_6H_4SO_2Cl$ в пиридине (48 час. стояния). DL-1-йод-1-дезокси-2,3;4,5-дибензальадонит $C_{19}H_{19}O_4J$, выход колич., т. пл. 175—176° (из хлф. + сп., 1 : 1), получают из предыдущего в-ва действием NaJ и $NaHCO_3$ в метилэтилкетоне (6 час. кипячения). Дибензаль DL-рибометилит, выход 93%, т. пл. 167,5—169° (из сп.), получают из предыдущего в-ва в диоксане гидрированием в присутствии эквивалентных кол-в 1 н. NaOH и скелетного Ni (+$C_2H_5OH$). DL-рибометилит **II**, выход 50%, т. пл. 79—80° (этилацетат), получают из предыдущего в-ва после кипячения с 1 н. $H_2SO_4$ в $C_2H_5OH$ 30 мин., отгонки $C_2H_5OH$ в вакууме, экстракции $C_6H_5CHO$ эфиром, осаждения иона $SO_4^{2-}$; из фильтрата удаляют минер. в-ва «катексом FK». Тетрабензоил-DL-рибометилит $C_{33}H_{28}O_3$, т. пл. 136—137°, получают обычным способом в виде сиропа бензоилированием в пиридине. Jaromír Plešek

**34471. Галогенозы. II. К изучению механизма реакции пятихлористого фосфора с β-ацетоглюкозами. Тетрахлорацетогалактоза.** **Паскуаль-Тереса, Гарридо-Эспиноса** (Halogenosas. II. Aportaciones al estudio del mecanismo de la reacción del pentacloruro de fósforo con las β-aceto-glicosas, tetracloro-aceto-galactosa. Pascual Teresa J. de, Garrido Espinosa F.), An. Real soc. española fis. y quím., 1956, **B52**, № 6, 447—456 (исп.; рез. англ.)

При взаимодействии $PCl_5$ (**I**) с β-пентаацетилглюкозой (**II**) получаются 1-хлор-2-трихлорацетил-3,4,6-триацетил-β-D-глюкоза (**III**), $CH_3COCl$ (**IV**), $CCl_3COCl$ (**V**), $PCl_3$ (**VI**) и HCl (см. Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem., 1901, **116**, 1). Р-ция протекает путем хлорирования 2-ацетоксигруппы **II** посредством **I** и замещения 1-ацетоксигруппы на хлор при действии HCl. Этот механизм подтверждается следующими опытами; 1) **I** хлорирует этилацетат, бутилацетат и диацетат гликоля при т-ре соответственно 80—90°, 90 и 120° с образованием **VI** и HCl; 2) при нагревании **I** с **IV** и $ClCH_2COCl$ (р-ция завершается по истечении соответственно 28 и 14 дней) получаются **V**, **VI** и HCl; 3) взаимодействие 2-трихлорацетил-1,3,4,6-тетраацетил-β-D-глюкозы (**VII**) с HCl в присутствии **VI** приводит к **III**; 4) при р-ции **I** с β-хлортетраацетилглюкозой (**VIII**) образуются **III**, **VI** и HCl. Аналогично **II** β-пентаацетилгалактоза (**IX**) с **I** дает 1-хлор-2-трихлорацетил-3,4,6-триацетил-β-D-галактозу (**X**), наряду с тетраацетатом α-галактозы (**XI**), который, вероятно, образуется при омылении промежуточной β-хлортетраацетилгалактозы. Последняя при действии **I** аналогично **VIII** с низким выходом превращается в **X**. Из **X** обычным способом получают α-2-трихлорацетилтетраацетилгалактозу. 1 моль **II** нагревают с 3,5 моля **I** (т-ра не выше 110°, 3 часа), отгоняют **IV** и **VI**, остаток растворяют в эфире, при стоянии выпадает **III**, остаток из маточного р-ра после промывания водой в $CHCl_3$-р-ре дает еще некоторое кол-во **III**, выход 61%, т. пл. 137—138°, $[\alpha]^{20}D$ +3° (хлф). При взаимодействии **IX** с **I** аналогично **II** (100°, 3,5 часа) образуется **X**, которую выделяют промыванием остатка водой в $CHCl_3$-р-ре, выход 42%, т. пл. 107—109° (высажен петр. эф. из эф. р-ра), $[\alpha]^{22}D$ +3,9° (с 8,36; хлф.); в некоторых опытах выделяют **XI**, выход 15—30%, т. пл. 144—145°, $[\alpha]^{20}D$ +144,7° (*c* 9,36; хлф.). В кипящую смесь 10 *г* **VII** и 50 *мл* **VI** в течение 45 мин. пропускают HCl, отгоняют **VI**, остаток промывают $C_6H_6$ и растворяют в эфире, постепенно выпадает **III**, выход 92%. 1 моль **VIII** и 3 моля **I** нагревают 20 мин. при 110°, отгоняют **VI**, кристаллизацией из эфирного р-ра выделяют **III**, выход 83%. С. Завьялов

**34472. Об озонгидразонах. Сообщение VIII. Синтезы с озонгидразонами.** **Хензеке, Винтер** (Über Osonhyrazone. VIII. Mitteilung: Synthesen mit Osonhydrazonen. Henseke Günter, Winter Maria), Chem. Ber., 1956, **89**, № 4, 956—964 (нем.)

**1-Фенилгидразон** D-фруктозона (**I**) получают частичным гидролизом фенилозазона D-фруктозы (**II**), выход **I** 25—30%, может быть повышен обработкой маточного р-ра фенилгидразином (**III**) при pH 8; при конденсации D-фруктозона (**IV**) с **III** выход **I** 40%. При нагревании **I** в уксуснокислом р-ре с **III** образуется **II**, в нейтр. и щел. р-ре р-ция идет медленно; при кипячении **I** с водой происходит диспропорционирование до **II**; гидрирование **I** с $PtO_2$ приводит к фенилгидразону D-маннозы; с солью диазония **I** дает D-фруктозонформазан (**V**), т. е. **I** реагирует в альформе. При р-циях конденсации **I** и других озонгидразонов в нейтр. и уксуснокислой среде остаток **III** сохраняется у C(1), в среде минер. к-ты происходит его гидролитич. отщепление. Описан синтез ряда соединений на основе **I** и 1-метилфенилгидразона **IV** (**VI**). **I**, т. пл. 174° (из воды), $[\alpha]^{20}D$ —325° (*c* 1; $C_5H_5N$); тетраацетат **I**, т. пл. 118° (из $C_6H_6$-петр. эф.), $[\alpha]^{20}D$ +20° (*c* 1; хлф.). **V**, т. пл. 178° (разл.; из $C_4H_9OH$). 2-тиосемикарбазон **VI**, т. пл. 189° (разл.), $[\alpha]^{20}D$ —80° (*c* 1; $C_5H_5N$); тетраацетат, аморфный, т. разл. ~ 103°, $[\alpha]^{14}D$ +134° (*c* 1; ацетон). 1-метилфенил-2-(4-фенилтиазолил-2)-D-фруктозазон, т. пл. 206° (из сп.-$C_5H_5N$, 2 : 1). 2-тиосемикарбазон **I**, т. пл. 197° (из водн. сп.), $[\alpha]^{20}D$ —90° (*c* 1; $C_5H_5N$); тетраацетат, аморфный, т. разл. ~110°, $[\alpha]^{20}D$ +80° (*c* 1; хлф.). 2-тиокарбогидразон **VI**, т. пл. 185° (разл.; из сп.), $[\alpha]^{22}D$ —70° (*c* 1; $C_5H_5N$). 3-D-аработетраоксибутил)-7-*тио*-1,2,5,6-тетраазациклогептадиен-2,4, т. пл. 212° (разл.; из воды). 2-( D-аработетраоксибутил)-хиноксалин, т. пл. 192° (из воды), $[\alpha]^{20}D$ —150° (*c* 1; $C_5H_5N$); 6(7)-амино-2-DL-аработетраоксибутил)-хиноксалин, т. пл. 206° (разл.; из 60%-ного сп.), $[\alpha]^{18}D$ —180° (*c* 1; $C_5H_5N$); 6(7)-нитро-2-( D-аработетраоксибутил)-хиноксалин, т. пл. 196° (разл.; из $C_5H_5N$, затем 60%-ного сп.), $[\alpha]^{20}D$ —160° (*c* 1; $C_5H_5N$); тетраацетат, т. пл. 127° (из $CH_3OH$), $[\alpha]^{18}D$ —30° (*c* 0,5; хлф.); 2-амино-6-окси-8(9)-D-аработетраоксибутил)-птеридин, аморфный, т. пл. > 360°. 3-метил-6-окси-8(9)-D-аработетраоксибутил)-птеридон-2, т. пл. 237—238°. Сообщение VII см. РЖХим, 1957, 30738. В. Зеленкова

**34473. Исследование в области углеводов. Часть IV. Исследование модальной камеди (*Lannea grandis*). Структура альдобионовой кислоты.** **Парикх, Ингл, Бхиде** (Studies in carbohydrates. Part IV. Investigation of modal gum (*Lannea grandis*). Structure of the aldobionic acid. Parikh V. M., Ingle T. R., Bhide B. V.), J. Indian Chem. Soc., 1956, **33**, № 2, 125—128 (англ.)

Для альдебионовой к-ты (**I**), получающейся при гидролизе модальной камеди (*Lannea grandis*), подтверждено ранее предложенное строение 4-метил-1 : 6-глюкуронозидогалактозы (см. часть III РЖХимБх, 1956, 22197), посредством получения из **I** известных гексаметил-1 : 6-глюкуронозидо-β-метилгалактозида и соответствующего амида. И. Лишанский

**34474. Состав камеди из *Acacia cyanophylla*.** **Чарлсон, Нанн, Стивен** (The composition of *Acacia cyanophylla* gum. Charlson A. J., Nunn J. R., Stephen A. M.), J. Chem. Soc., 1955, Jan., 269—273 (англ.)

Очищенная камедь из *Acacia cyanophylla* просушена

в вакууме (30 час., 45°), $[\alpha]^{16}D$ —20° (*c* 0,68), золы 0,73%, N 0,17%; экв. в. 740. При полном гидролизе камеди в 2 н. $H_2SO_4$ (14 час., 100°) получено: 5 молей L-рамнозы (**I**), 2 моля L-арабинозы (**II**), 11 молей D-галактозы (**III**) и 5 молей D-глюкуроновой к-ты (**IV**). При автогидролизе и при частичном гидролизе камедевой к-ты (КК) найдены: 6-β-D-глюкуронозил-D-галактоза (**V**) и дисахарид 3-α-D-галактопиранозил-L-арабиноза (**VI**). Упаривание р-ров проведено при 40°/20 *мм*; измерения $[\alpha]D$ в водн. р-рах. Ход частичного гидролиза 54 *г* КК в 1 *л* воды (90—95°) проверен поляриметрически и йодометрически, $[\alpha]$ *D* +18° (14 час.), +30° (50 час.); йодное число 2,3 (первоначально), 15.7 (4 часа), 63,2 (75 час.). Хроматографией на бумаге через 4 часа обнаружены **I**, **II** и **VI**; через 23 часа **III** и **V**. Р-р упарен до 400 *мл* и влит в 1,5 *л* спирта, выделен полисахарид (*C*) (27,3 *г*), $[\alpha]$ *D* 0° (*c* 0,58); экв. в. 700. Нейтр. фильтрат упарен до 80 *мл* и влит в 1 *л* $CH_3OH$, выделен осадок Ва-солей (*B*), 8,3 *г*; из фильтрата получена смесь восстанавливающих сахаров в виде сиропа (*A*), 17,5 *г*. При хроматографии на бумаге в *A* найдены **I**, **II**, **III**, **VI** и немного Ва-солей. При растирании 16,5 *г A* с холодным $CH_3OH$ выделено 5 *г* кристаллич. гидрата **I**. 5 *г A* разделено на целлюлозе водн. бутанолом, получены **I**, **II** и **III**. При дальнейшем вымывании 96%-ным спиртом выделен **VI**, $[\alpha]^{16}D$ +152° (*c* 2,3). После гидролиза **VI** 0,5 н. $H_2SO_4$ и хроматографии на бумаге обнаружены **II** и **III**. Под конец из колонки вымыто водой 0,5 *г* Ва-солей. *B* восстанавливал р-р Фелинга, $[\alpha]^{17}D$ +4° (*c* 0,46); Ва 13,8%. Гидролиз 0,1 *г B*, 5 *мл* 2 н. $H_2SO_4$ (14 час., 100°, в запаянной трубке) и хроматография на бумаге нейтр. гидролизата обнаружили присутствие **III** и **IV**. Ва удален с помощью амберлита IR-100 H (АМ), кислый р-р упарен до сиропа, который фракционирован на целлюлозе водн. бутанолом, получена **V** (2 *г*); она превращена в метиловый эфир гептаметил-6-β-глюкуронозил-D-галактозы (**VII**), т. пл. 86°, $[\alpha]^{17}D$ —30° (*c* 1,2; хлф.). **VI** (из *A*) превращен в фенилозазон, т. пл. 235° (разл.; из сп.). Гептаметилпроизводное **VI**, т. пл. 87—88° (из петр. эф., т. кип. 40—60), $[\alpha]^{16}D$ +168° (*c* 1,2). После гидролиза 13 *г C* 200 *мл* 0,5 н. $H_2SO_4$ (15 час., 100°) $[\alpha]D$ изменилось с +3° до +35°. Нейтр. гидролизат упарен до 50 *мл* и влит в избыток $CH_3OH$, выделен осадок Ва-солей (*D*), 9 *г*, $[\alpha]^{17}D$ +13° (*c* 0,7); Ва 16,2%. Хроматографией на бумаге найдена **V**; при полном гидролизе получены **III** и **IV**. Из маточных р-ров (водн. $CH_3OH$) выделено 5,9 *г* неочищ. **III**. После гидролиза 11,5 *г* Ва-солей **V** 120 *мл* 2 н. $H_2SO_4$ (16 час., 100°, в запаянном сосуде), нейтр. р-р влит в 1 *л* $CH_3OH$, Ва-соли очищены на целлюлозе, Ва удален из водн. р-ра посредством АМ, кислый р-р упарен до сиропа и фракционирован на целлюлозе водн. бутанолом, выделены: D-глюкурон и **IV**. 4 *г D* деионизировано АМ, хроматографией на целлюлозе получены **III**, **IV** и 2 *г* **V**, $[\alpha]^{16}D$ —3° (*c* 2,0); он превращен в **VII**, идентичный вышеполученному. А. Лютенберг

**34475. Аммонолиз 2 : 3-ангидро-D-метилфуранозидов. II. 2 : 3-ангидро-5-О-метил-α- и β-D-метилликсофуранозиды. Андерсон, Персивал** (The ammonolysis of methyl 2 : 3-anhydro- -furanosides. Past II. Methyl 2 : 3-anhydro-5-O-methyl-α and β- -lyxofuranosides. Anderson J. M., Percival Elizabeth), J. Chem. Soc., 1956, Apr., 819—823 (англ.)

Показано, что при действии р-ра $NH_3$ на 2 : 3-ангидро-α- и β-метилликсофуранозиды (α-**I** и β-**I**) и их 5-метилированные производные (α-**II** и β-**II**) происходит размыкание окисного кольца преимущественно между О и С(3), вследствие чего образуются в основном производные 3-дезокси-3-аминоарабинозы; в небольшом кол-ве выделено производное 2-дезокси-2-аминоксилозы. α-**I** нагревали с р-ром $NH_3$-$CH_3OH$ (48 час., 120°, автоклав), полученный сироп при действии ацетона образовал 3-дезокси-3-изопропилиденамино-α-D-метиларабофуранозид, выход 85%; из β-**I** получен 3-дезокси-3-изопропилиденамино-β-D-метиларабофуранозид (62%) и, после ацетилирования остатка,— 2-дезокси-2-ацетамидо-β-D-метилксилофуранозид (0,6%). Аналогично, при аммонолизе α-**II** получен 3-дезокси-5-О-метил-3-изопропилиденамино-α-D-метиларабофуранозид (72%), т. пл. 115—125° (из ацетона), $[\alpha]^{22}D$ +106° (*c* 0,9; вода), который превращен в 3-дезокси-3-ацетамидо-5-О-метил-α-D-метиларабофуранозид (α-**III**), т. пл. 60—62°, $[\alpha]^{21}D$ +119° (*c* 0,9; вода), $R_g$-0,88. β-**II**, полученный метилированием β-**I** (сироп, застывает при 0°, плавится ~ 14—15°, $[\alpha]^{20}D$ —88° (*c* 1,1; вода), т. кип. 54—57°/0,05 *мм*, $n^{21}D$ 1,4470) после аммонолиза образует изопропилиденовое производное (сироп, т. кип. 84—86°/0,03 *мм*), которое превращено в 3-дезокси-3-ацетамидо-5-О-метил-β-D-метиларабофуранозид (β-**III**), выход 48%, т. пл. 161—162° (из ацетона + петр. эф.), $[\alpha]^{23}D$ —114° (*c* 1,2; вода), $R_g$ 0,81. Описано также получение некоторых других в-в. При метилировании α-**III** или 3-дезокси-3-ацетамидо-α-D-метиларабофуранозида получен 3-дезокси-3-ацетамидо-2,5-ди-О-метил-α-D-метиларабофуранозид, т. пл. 57—59°, $[\alpha]^{23}D$ +131° (*c* 1,0; вода), $R_g$ 0,97. Аналогично из 3-дезокси-3-ацетамидо-β-D-метиларабофуранозида получены 3-дезокси-3-ацетамидо-2-О-метил-β-D-метиларабофуранозид, т. пл. 157° (из ацетона), $[\alpha]^{24}D$ —118° (*c* 0,7; вода), $R_g$ 0,77 (5-*n*-толуолсульфонат, т. пл. 85—86°, $[\alpha]^{22}D$ —69° (*c* 0,9; хлф.)), и 3-дезокси-3-ацетамидо-2,5-ди-О-метил-β-D-метиларабофуранозид, т. пл. 174—175°, $[\alpha]^{23}D$ —107° (*c* 0,8; вода); последний получен также из β-**III**. Из D-ксилозы получены 2 фракции 3 : 5-О-изопропилиден-D-метилксилофуранозида: 1) т. кип. 60—70°/0,05 *мм*, $[\alpha]D$ +75° (*c* 1,0; хлф.), $n^{18}D$ 1,4683 (42%); 2) т. кип. 90—100°/0,05 *мм*, $[\alpha]D$ —80° (*c* 1,0 хлф.), $n^{18}D$ 1,4650 (32%), из которых соответственно получены 3 : 5-О-изопропилиден-2-*n*-О-толуолсульфо-α-D-метилксилофуранозид (α-**IV**), выход 74%, т. пл. 79—80° (из петр. эф.), $[\alpha]^{18}D$ +68° (*c* 1,1; хлф.), и (β-**IV**), выход 64%, т. пл. 119—120°, (из водн. $CH_3OH$), $[\alpha]^{17}D$ — 53° (*c* 0,9; хлф.), $[\alpha]^{18}D$ — 44° (*c* 0,4; $CH_3OH$). Действием на α-**IV** и β-**IV** 0,1%-ного р-ра HCl-$CH_3OH$ (~20°, 20 мин.) получены 2-*n*-О-толуол-сульфо-α-D-метилксилофуранозид, т. пл. 90—91° (из хлф. + петр. эф.), $[\alpha]^{25}D$ + 101° (с 1,3; хлф.), и β-аномер, сироп. $[\alpha]^{22}D$ —20° (*c* 1,0; хлф.), $n^{22}D$ 1,5243. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 78208. В. Векслер

**34476. Получение и свойства триацетата 1 : 2-(этилортоацетат)-α-D-глюкопиранозы. Лемьё, Чипера** (The preparation and properties of α-D-glucopyranose 1,2-(ethyl orthoacetate)triacetate. Lemieux R. U., Cipera J. D. T.), Canad. J. Chem., 1956, 34, № 7, 906—910 (англ.)

Взаимодействием 6 *г* тетраацетил-β-D-глюкопиранозилхлорида (РЖХим, 1957, 8158) с 15 *мл* абс. спирта и 3 *мл* сухого $C_5H_5N$ (—10°, 30 час.) получают триацетат 1 : 2-(этилортоацетат)-α-D-глюкопиранозы (**I**), выход 61,5%, т. пл. 97—97,5° (из сп.), $[\alpha]D$ +31° (*c* 1; хлф.). Аналогично получают триацетат 1 : 2-(*н*-пропил-ортоацетат)-α-D-глюкопиранозы, выход 62% (неочищ.), т. пл. 92—94,5° (из сп.), $[\alpha]D$ +39,5° (*c* 1; хлф.). **I** с 99%-ной $CH_3COOH$ (**II**) превращается в 2,3,4,6-тетраацетил-α-D-глюкозу, в безводн. **II** образуется, главным образом, пентаацетат-β-D-глюкопиранозы. **I** со следами воды во **II** реагирует количественно, что может объясняться диссоциацией **I** с образованием циклич. карбоксониевого иона (**III**). Промежуточным соединением может являться триацетат 1 : 2-(ацетилортоацетат)-α-D-глюкопиранозы. Часто наблюдаемый при получении 1 : 2-ортоэфиров сахаров частичный асимметрич. синтез (получают один из диастереоизомеров)

вероятно, объясняется образованием иона III и приближением нуклеофильного реагента со стороны положительного центра, *транс*-расположенного к пиранозному кольцу. I поэтому должен иметь α-конфигурацию. Из I путем дезацетилирования, метилирования и гидролиза получена 3,4,6-триметил-D-глюкоза — наиболее легкий метод получения последней. В. Зеленкова

**34477. Синтез 2,5,6-триметил- -глюкозы. Бишоп, Шморак** (Synthesis of 2,5,6-tri-O-methyl-D-glucose. Bishop C. T., Schmorak J.), Canad. J. Chem., 1956, **34**, № 7, 845—850 (англ.)

1 : 2-изопропилиден-3-бензил-5,6-диметил- -глюкофуранозу гидролизовали в спирт. р-ре HCl (к-той), выход неочищ. 3-бензил-5,6-диметил-D-глюкофуранозы (I) 76,3%. Из I действием $CH_2OH$-HCl получили с выходом 69,9% 3-бензил-5,6-диметил-(α, β)-D-метилглюкофуранозид (II), т. кип. 145—148°/0,05 *мм*, (т-ра бани), $[\alpha]^{24}D$ +12° (*c* 3,4; сп.). Метилированием II с $CH_3J$ + + $Ag_2O$ получен 2,5,6-триметил-3-бензил-(α, β)- -метилглюкофуранозид (III), выход 87,2%, т. кип. 151—156°/0,08 *мм* (т-ра бани), $[\alpha]^{20}D$ +6° (*c* 4,03; сп.) III действием Na в спирте превратили в 2,5,6-триметил-(α, β)-D-метилглюкофуранозид (IV), выход 65,6%, т. кип. 130—132°/0,14 *мм* (т-ра бани), $[\alpha]^{20}D$ —1° (*c* 5,1; хлф.). IV кипячением с 0,5 н. HCl перевели в 2,5,6-триметил-D-глюкозу (V), которую очистили хроматографией на бумаге, выход 46%, т. кип. 155—160°/0,038 *мм*, $[\alpha]^{26}D$ +11° (*c* 4,72; вода), не дает фенилозазона и *n*-бромфенилозазона. V превратили в 2,5,6-триметил-*D*-глюконо-γ-лактон, $[\alpha]^{26}D$ +67°→ +62° (*c* 1,13; вода, 71 час), а последний в 2,5,6-триметил-D глюконамид. т. пл. 116,5—117°, $[\alpha]^{26}D$ +40° (*c* 2,37; вода).

**34478. К проблеме силикоза. Новые соединения производных кремневой кислоты с моносахаридами. Шварц, Баронецкий, Шеллер** (Zum Silicoseproblem. Neue Verbindungen von Kieselsaure-Derivaten mit Monosacchariden. Schwarz R., Baronetzky E., Schoeller K.), Angew. Chem., 1956, **68**, № 9, 335 (нем.)

Взаимодействием триэтилхлорсилана (I) с глюкозой в безводн. пиридине при 65° и молярном соотношении 3,3 : 1 получена тритриэтилсилилглюкоза (II). При несколько большем избытке I и 100° получена смесь II и тетратриэтилсилилглюкозы (III). С помощью триметилхлорсилана получена пентазамещ. глюкоза (IV). По первому методу получена тритриметилсилил-D-рибоза (V). Для выделения в-в р-рители отгоняют в вакууме, остаток извлекают эфиром и фракционируют в высоком вакууме; вязкие бесцветные или слабожелтые масла, легко перегоняемые в вакууме; II, III и V стойки до 230°, а IV имеет т. кип. 306°/760 *мм*. Гидролизом может быть получен исходный моносахарид. О. Хохлова

**34479. Конформация D-глюкозамина (Предварительное сообщение). Фодор, Этвёш** (The conformation of D-glucosamine (Preliminary communication). Fodor G., Ötvös L.), Acta chim. Acad. sci. hung., 1954, **5**, № 1—2, 205—207 (англ.)

С целью установления пространственного строения глюкозамина проведено стереохим. исследование триацетил-β-метил-D-глюкозаминида (I). Изменение величины $[\alpha]^{19}D$ от +10,5° до —30,5° при стоянии р-ра I в ацетоне или $CH_3OH$ связано с миграцией ацетила от $C_{(3)}$ к $NH_2$-группе, что доказано выделением фенилуретана с т. пл. 75—79°, $[\alpha]^{20}D$ +42°, при обработке фенилизоцианатом подвергшегося мутаротации р-ра I, в то время, как фенилуретан из исходного I имеет т. пл. 183°, $[\alpha]^{19}D$ +7,8°. Миграция обратима, так как под действием HCl в ацетоне левовращающая смесь вновь превращается в хлоргидрат I. Приведенные данные указывают на стерич. близость заместителей у $C_{(2)}$ и $C_{(3)}$ в глюкозамине, что при их *транс*-положении (Haworth и др., J. Chem. Soc., 1939, 271) возможно только, если заместители находятся в экваториальных положениях. Н. Маят

**34480. Получение полисахаридных производных фенилгидразида тионовых кислот. Мештер, Моцар** (Preparation of thionic acid phenylhydrazide derivatives of polysaccharides. Mester L., Móczár E.), Chemistry and Industry, 1956, № 33, 874 (англ.)

При редуктивном разложении формазанов полисахаридов $H_2S$ образуются производные фенилгидразидов их тионовых к-т, подобно р-ции с простыми сахарами (РЖХим, 1954, 25294). Напр., формазаны крахмала или декстрина состава $(C_{42}H_{46}N_8O_{13})x$ в смеси $C_5H_5N$-$C_2H_5OH$ насыщают $H_2S$ при 20°, упаривают (вакуум); оранжевый осадок, промытый $CS_2$, дает положительную пробу на фенилгидразиды тионовых кислот (Wuyts, Bull. Soc. chim. belges, 1933, **42**, 376). В. Зеленкова

**34481. Кислотоустойчивая часть камеди волокон кукурузы. Уислер, Корбетт** (Acid resistant portion of corn fiber gum. Whistler Roy L., Corbett W. M.), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 6, 694—695 (англ.)

Исследована структура полисахарида (I), остающегося неизмененным при частичном кислотном гидролизе камеди волокон кукурузы. При полном гидролизе I хроматографически определены ксилоза (II) и следы L-арабинозы, галактозы и уроновых к-т. При метилировании I с последующим гидролизом получены 2,3,4-триметил-D-ксилоза, 2,3-диметил-D-ксилоза, 2-метил-D-ксилоза и II в отношении 14 : 47 : 19 : 2, что указывает на сильно разветвленную структуру. В. Зеленкова

**34482. Структура глюкозида гидроюглона. Хейс, Томсон** (The structure of hydrojuglone glucoside. Hayes N. F., Thomson R. H.), J. Chem. Soc., 1955, March, 904—907 (англ.)

При р-ции 5-ацетокси-1,4-нафтахинола с $CH_2N_2$ происходит перемещение $CH_3CO$-группы и образуется 4-ацетокси-1,5-диметоксинафталин. В отличие от прежних данных (Raelius, Gauhe, Liebigs Ann. Chem., 1951, **571**, 69) найдено, что природный глюкозид α-гидроюглона это 4-глюкозид 1,4,5-триоксинафталина (I). 4,8-диметоксинафтол-1 (II) получен несколькими способами. а) Проведено гидрирование 2,16 *г* ацетата юглона в 60 *мл* $CHCl_3$ и $CH_3OH$ (1 : 1) в присутствии 0,2 *г* $PtO_2$, охлажд. (0°) р-р декантирован в эфир. р-р $CH_2N_2$ (0°); через ~ 15 час. р-р упарен в вакууме досуха, получено в-во т. пл. 117° (из водн. сп.). При нагревании его р-ра в 20 *мл* спирта (5 мин., 100°) с 10 *мл* водн. р-ра 2 н. NaOH и разложении смесью льда и HCl получен. II, выход 46%, т. пл. 155—156° (из сп.; после возгонки при 120—130°/0,05 *мм*). б) 0,4 *г* метилового эфира юглона (III) в 60 *мл* $CHCl_3$ и $CH_3OH$ (1 : 1) гидрированы аналогично (а), р-р декантирован в эфир. р-р $CH_2N_2$, получен II, идентичный вышеполученному, выход 30%; ацетат II, т. пл. 119°. в) получен также при р-ции 1,4,5-триоксинафталина (IV) в водн. р-ре KOH (в среде $N_2$) с избытком $(CH_3)_2SO_4$, щел. р-р извлечен эфиром; II получен возгонкой неочищ. в-ва. Суспензия 0,5 *г* II в 10 *мл* лед. $CH_3COOH$ окислена р-ром 0,5 *г* $CrO_3$ в 2 *мл* воды, смесь нагрета 2—3 мин. до растворения. Через 3 часа выделено 55 *мг* кристал-

лов, т. пл. ~ 270°, фильтрат разбавлен водой и извлечен $CHCl_3$, экстракт промыт водн. р-ром $NaHCO_3$, просушен и упарен, в остатке 170 *мг* **III**. Проведена р-ция 2 *г* **IV** в 30 *мл* эфира эфир. р-ром $CH_2N_2$, через ~15 час. р-ритель упарен, получено темно-красное масло; из нерастворимого в эфире остатка масла выделен 5′-метокси-1-метилнафтахинон-(3′,2′,3,4)-пиразол **V** $C_{13}H_{10}O_3N_2$, выход 120 *мг*, т. пл. 208° (из петр. эф.).

А. Лютенберг

**34483. N-глюкозаминид. I. Получение и ацетилирование *n*-толуидин-N-(N′-ацетил)-глюкозаминида. Иноуэ, Онодэра, Китаока** (N-Glucosaminide の研究.第1報.p-Toluidine-N-(N′-acetyl)-glucosaminideの調製及びアセチル化物について. 井上吉之. 小野寺幸之進, 北岡正三郎), 日本農藝化學會誌, Нихон ногэй кагаку кайси, J. Agric. Chem. Soc. Japan., 1955, 29, № 2, 139—143 (япон.; рез. англ.)

5,8 *г* N-ацетилглюкозамина (**I**), 29 *г* *n*-толуидина (**II**), 0,5 *мл* $CH_3COOH$ и 2 *мл* воды при нагревании (100°) быстро переходят в р-р и дают (после выдержки) *n*-толуидин-N-(N′-ацетил)-глюкозаминид (**III**) т. пл. 184 (разл., из сп.), $[\alpha]^{21}D$ —33° (*c* 0,24; пиридин). **III** содержит р-ритель. **III** получают кипячением **I** и **II** в $CH_3OH$ и в абс. спирте в присутствии $NH_4Cl$ по Моргану — Элсону (Chem. Abstrs, 1934, **28**, № 22, 2103). В отличие от соединения, полученного из **I**, **III** дает не красно-пурпурное, а желтое окрашивание с максимумом поглощения 4400 Å. Установлено, что это желтое окрашивание появляется в результате р-ции между **II** и *n*-$(CH_3)_2NC_6H_4CHO$. Однако в более жестких условиях **III** дает слабое красновато-пурпурное окрашивание. Красно-пурпурное окрашивание **I** в р-ции Моргана — Элсона имеет 3 максимума поглощения. 2 *г* **III** в 12 *мл* $CH_3OH$ с 5 *мл* 50%-ной $CH_3COOH$ размешивают 3 часа при 20°, затем добавляют большой избыток эфира, выдерживают 12 час. при 0° и получают **I**, выход 0,7 *г*, т. пл. 208°. **III** ацетилируют, выдерживая смесь: 2,9 *г* **III**, 10 *мл* пиридина и 10 *мл* $(CH_3CO)_2O$ при 0° или при 75°. В обоих случаях получают идентичный продукт, т. пл. 181°, $[\alpha]^{24}D$ —49° (*c* 1,74; $C_5H_5N$), идентифицированный как пентаацетилглюкозамин-N-*n*-толуидид (**IV**). Установлено, что **IV** содержит одну $NCOCH_3$- и четыре $OCOCH_3$-группы, следовательно **IV** имеет цепное строение. **IV** не гидролизуется 50%-ной $CH_3COOH$ в $CH_3OH$ при 20°; при обработке $(COOH)_2$ и $CHCl_3$ получают небольшое кол-во *n*-толуидиноксалата. Остаточный сахарный компонент не выделен. **IV** в 20 *мл* $CH_3OH$ с $CH_3ONa$ (2 дня) дает **III**, т. пл. 187—189°. Салицилиденглюкозамин и *n*-толуидин в проверенных нами условиях не реагируют; первый легко отщепляет *o*-$HOC_6H_4CHO$ и при контакте с *n*-толуидином дает *n*-(*o*-$HOC_6H_4CH{=}N$)$C_6H_4CH_3$, т. пл. 97—98°; ацетат, т. пл. 106°.

Chem. Abstrs, 1956, **50**, № 2, 825. K. Kitaoka

**34484. Расщепление гликогена до изомальтотриозы. Вулфром, Томпсон** (Degradation of glycogen to isomaltotriose. Wolfrom M. L. Thompson A.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 16, 4182—4183 (англ.)

Из продуктов кислотного гидролиза гликогена (**I**) хроматографически выделена изомальтотриоза, $[\alpha]^{23}D$ +128° (*c* 3,5; вода), что указывает на наличие α-D-(1; 6)-глюкозидных связей в соседних звеньях молекулы **I**.

В. Зеленкова

**34485. Новый метод синтеза 2-ацетамидо-2-дезоксиглюкозидов. Либак, Уокер** (A new method for the synthesis of 2-acetamido-2-deoxyglucosides. Leaback D. H., Walker P. G.), Chemistry and Industry, 1956, № 38, 1017—1018 (англ.)

Алкилглюкозиды — производные 2-ацетамидо-2-дезокси-β-D-глюкозы (**I**) получаются только из некристаллич. сиропа 2-ацетамидо-2-дезоксиацетобромглюкозы. Описано получение алкил- и арилглюкозидов — производных **I**, исходя из кристаллич. 2-ацетамидо-2-дезоксиацетохлорглюкозы (**II**) через соответствующие 2-ацетамидо-2-дезокси-3,4,6-триацетил-β-D-глюкозиды (**III**). При встряхивании **II** с $Ag_2CO_3$ и безводн. $CaSO_4$ в абс. спирте (~ 15 час.) получают **III** (этилглюкозид), выход 51%, т. пл. 167° (из сп.), $[\alpha]^{16,5}D$ —24,1° (*c* 1; $CH_3OH$); дезацетилируя его р-ром $NH_3$ в $CH_3OH$ получают этилглюкозид **I**, т. пл. 179°. Аналогично синтезирован **III** (метилглюкозид), выход 42%, т. пл. 163°, $[\alpha]^{16,5}D$ —22,2° (*c* 1; $CH_3OH$). При конденсации **II** с $C_6H_5ONa$ в водн. ацетоне образуется **III** (фенилглюкозид), выход 31%, т. пл. 204°, $[\alpha]^{18}D$ —14,5° (*c* 1; ацетон); из него получен фенилглюкозид **I**, т. пл. 249°. Аналогично синтезирован **III** (*n*-нитрофенилглюкозид), выход 24%, т. пл. 240°, $[\alpha]^{18}D$ —46,2° (*c* 0,5; ацетон). Получены также *o*-нитрофенил-, *n*-ацетилфенил- и α-нафтилглюкозиды **I**. В безводн. р-рителях **II** устойчива, при добавлении воды образуется хлоргидрат α-1,3,4,6-тетраацетилглюкозамина, т. разл. 160—186°, $[\alpha]^{22}D$ +140,6° (*c* 1; вода).

А. Лютенберг

**34486. D-Глюкопираноза-6-дезокси-6-фосфиновая кислота. Гриффин, Бургер** (D-glucopyranose 6-deoxy-6-phosphonic acid. Griffin Beverly Smith, Burger Alfred), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 10, 2336—2338 (англ.)

С целью изучения влияния структурных изменений фосфорилированных моносахаридов на их биохим. поведение осуществлен синтез D-глюкопиранозо-6-дезокси-6-фосфиновой к-ты (**I**). Из 1,2,3,4-тетраацетил-6-дезокси-6-бром-β-D-глюкопиранозы (**II**) и 2,3,4-триацетил-6-дезокси-6-бром-β-D-бензилглюкопиранозида (**III**) с избытком $(C_2H_5O)_3P$ (**IV**) получены 6-дезокси-6-диэтилфосфонаты 1,2,3,4-тетраацетил-β-D-глюкопиранозы и 2,3,4-триацетил-β-D-бензилглюкопиранозида (соответственно **V** и **VI**). Дезацетилированием **V** HBr (к-той) получен 6-дезокси-6-диэтилфосфонат-D-глюкопиранозы, выделенный в виде фенилозазона, т. пл. 170—172°. Из **II** и **III** с этилдифенилфосфитом (**VII**) получены 6-дезокси-6-дифенилфосфонаты 1,2,3,4-тетраацетил-β-глюкопиранозы и 2,3,4-триацетил-β-D-бензилглюкопиранозида (соответственно **VIII** и **IX**). Гидрогенолизом **VIII** и **IX** с $PtO_2$ получены 6-дезокси-6-фосфиновые к-ты 1,2,3,4-тетраацетил-β-D-глюкопиранозы и 2,3,4-триацетил-D-глюкопиранозы (соответственно **X** и **XI**). Действием $CH_3OK$ на **X** получена K-соль **I**, $[\alpha]D$ +28,7° (*c* 4,9; вода), не ингибирующая холинацетилазу, гистидиндекарбоксилазу, ксантиноксидазу и гиалуронидазу при конц-ии 1 *мг/мл*. В отсутствие аденозинтрифосфорной к-ты (АТФ) **V** вызывает образование ацетилхолина холинацетилазой, добавление АТФ способствует образованию ацетилхолина. Из эквимолярных кол-в пиридина, $C_2H_5OH$ и $(C_6H_5)_2PCl$ в гексане при 10° получали **VII**, выход 60%, т. кип. 108—109°/0,3 *мм*, 129—132°/0,73 *мм*, 149—152°/1,8 *мм*, $n^{28}D$ 1,5250. 0,0103 моля **II** и 8,65 *г* **IV** кипятили 6 час., отогнали избыток **IV** (70°/15 *мм*), размешали с лигроином, перекристаллизовали из эфира + пентан; выход **V** 88%; т. пл. 119—129°, $[\alpha]^{27}D$ +2,5° (*c* 6,0; хлф.). Аналогично из **III** с 5 молями **IV** (8 час., 160—170°) получили **VI**, выход 81%, т. пл. 132,5—134°, $[\alpha]^{27}D$ —38,6° (*c* 1,97; хлф.). Из **II** с 4 молями **VII** (165—170°, 62 час.) получили **VIII**, выход 52%, т. пл. 130—131°, $[\alpha]^{25}D$ +1,1° (*c* 3,44; хлф.). Аналогично из **III** и **VII** получили **IX**, выход 61,8%, т. пл. 113—114,5°, $[\alpha]^{27}D$ —51° (*c* 5,03; хлф.). 0,65 ммоля **IX** в 20 *мл* абс. спирта восстановили $H_2$ с 0,06 *г* $PtO_2$. **X** кристаллизуется в смеси эфир + пентан с 2 молекулами эфира, т. пл. 187—191° (разл.). Аналогично получен **XI**, кристаллизуется с 0,5 $H_2O$, выход 76%, т. пл. 171—172° (из сп.; разл.), $[\alpha]^{25}D$ +9,5° (*c* 3,27; хлф.).

Л. Фельдштейн

**34487. О природной и синтетической амилозе. IV. Ацетилирование амилозы. Хуземан, Бартль**

(Über natürliche und synthetische Amylose. IV. Die Acetylierung der Amylose. Husemann E., Bartl H.), Makromolek. Chem., 1956, **18—19**, 342—351 (нем.; рез. франц.)

Изучался мол. вес природной амилозы (А) на ацетилированных производных, полученных, во избежание деструкции, в возможно мягких условиях. А получена двумя способами: 1) взвесь 60 *г* картофельного крахмала (**I**) в 200 *мл* воды вливают в 3,5 *л* горячей воды и оклейстеровывают при сильном перемешивании и нагревании на водяной бане; через 1 час прибавляют 400 *мл* бутанола и нагревание продолжают при 100° 3 часа, после чего дают медленно остыть (30—40 час.) до ~ 20°; осадок переосаждают из 2 *л* теплой воды, содержащей 7—10% бутанола, и тщательно отмывают от амилопектина холодной водой, насыщ. бутанолом, после чего обезвоживают метанолом, промывают эфиром и сушат в вакууме (40°) (образец $A_1$); 2) взвесь 60 *г* **I** в 200 *мл* воды вливают в 2,8 *л* воды (65°), выдерживают 30 мин. и выливают на складчатый фильтр; фильтрат нагревают, прибавляют 7% бутанола и дальше поступают как описано в (1) (образец $A_2$). Для ацетилирования А растворяют в формамиде (1 *г* на 25 *мл* при 100°), при 40° прибавляют 25 *мл* пиридина и при желаемой т-ре по каплям 20 *мл* $(CH_3CO)_2O$. При 60° за 12 час. получается триацетат, при —10° 2,5-ацетат. При анализах, во избежание получения повышенных данных, отгонку $CH_3COOH$, образующейся после омыления, следует производить водяным паром. Согласно измерениям осмотич. давления р-ров в тетрагидрофуране и ацетоне триацетат из $A_1$ имеет степень полимеризации ~3000; 2,5-ацетат, полученный из $A_1$ при —15°, 5000—6000; 2,5-ацетат из $A_2$ 1300. Оптич. измерения по способу рассеяния света подтверждают эти данные: для 2,5-ацетатов из $A_1$ и $A_2$ найден мол. в. $2 \cdot 10^6$ и $5 \cdot 10^5$ соответственно, осмотич. методом найдено $1,23 \cdot 10^6$ и $3,67 \cdot 10^5$. Степень полимеризации природной А из **I** составляет не менее 6000. Предыдущее сообщение см. РЖХимБх, 1955, 15244.

В. Векслер

**34488. Структура хаменола. Нодзоэ, Китахара, Араи** (The structure of chamenol. Nozoe Tetsuo, Kitahara Yoshio, Arai Tomio), Bull. Chem. Soc. Japan, 1955, **28**, № 8, 594—596 (англ.)

Установлено, что хаменол, выделенный ранее из эфирного масла *Chamaecyparis taiwanensis Masamune et Suzuki* (Nozoe, Science of Drugs., 1949, **3**, 174; Science Repts. Tohoku Univ. First, Ser., 1950, **34**, 199), является 2-метокси-5-изопропилфенолом (**I**). Осуществлен синтез **I** из *n*-изопропилфенола (**II**) по схеме: **II**→ 2-бром-4-изопропилфенол (**III**) → 2-бром-4-изопропиланизол (**IV**) → **I**. К р-ру 12 *г* **II** в 40 *мл* $CHCl_3$ при охлаждении добавляют р-р 14 *г* $Br_2$ в 17 *мл* $CHCl_3$, получают **III**, выход 83%, т. кип. 119—120°/15 *мм*; *n*-нитробензоат, т. пл. 83—84° (из сп.). К смеси 16,5 *г* **III** и 6 *г* NaOH в 30 *мл* воды при перемешивании по каплям прибавляют 10,5 *г* диметилсульфата и нагревают 5 час. при 60—70°, получают **IV**, выход 68%, т. кип. 113—116°/4 *мм*. Через реактив Гриньяра, приготовленный из 4 *г* **IV**, 3,2 *г* изопропилбромида и 1 *г* Mg, пропускают 4 часа $O_2$, получают **I**, выход неочищ. 38%, т. кип. 115—124°/10 *мм*, т. пл 41—42° (из петр. эф.). Бензоат **I**, т. пл. 64—65° (из сп.), и *n*-нитробензоат **I**, т. пл. 86—87° (из сп.), идентичны соответствующим производным хаменола.

В. Черкаев

**34489. Получение дегидронорекамфоры из α-ацетоксиакрилонитрила. Бартлетт, Тейт** (Dehydronorcamphor from a-acetoxyacrylonitrile. Bartlett Paul D., Tate Bryce E.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 11, 2473—2474 (англ.)

Диеновая конденсация циклопентадиена (**I**) с α-ацетоксиакрилонитрилом (**II**) приводит к 2-циано-2-ацетоксибицикло-[2,2,1]-гептену-5 (**III**), превращающемуся при гидролизе в щел. среде в дегидронорекамфору (**IV**). Получить **IV** непосредственным взаимодействием **I** с кетеном не удается. Смесь 13 *г* **I** и 17 *г* **II** нагревают 3 часа при 100°, выдерживают 12 час. при 20° и перегоняют. Получают **III**, выход 62%, т. кип. 84—85°/1,5 *мм*, $n^{25}D$ 1,4762. 7 *г* **III** добавляют к р-ру 20 *г* NaOH в 200 *мл* воды, содержащему детергент. Смесь кипятят 2 часа и подвергают перегонке с паром. Из дистиллата эфиром извлекают **IV**, выход 82%, т. пл. 22—23°, т. кип. 59—59,3°/18 *мм*, $n^{25}D$ 1,4839; семикарбазон, т. пл. 205,8—206,8° (из $CH_3OH$), $\lambda_{макс}$**IV** (300,5 *мμ*, ε 292 в сп.; 308 *мμ*, ε 266 в 2,2,4-триметилпентане) сдвинуто по сравнению с $\lambda_{макс}$ норкамфоры (**V**) на 13,5 *мμ* в сторону длинных волн, а ε при переходе от **V** к **IV** возрастает в 10 раз.

Л. Бергельсон

**34490. Окисление олефинов хромовой кислотой. Зейсс, Цванциг** (Chromic acid oxidation of olefins. Zeiss H. H., Zwanzig F. R.), Chemistry and Industry, 1956, № 24, 545 (англ.)

Установлено, что при пиролизе ацетата 2-оксиметилкамфана при 500° образуется чистый 1-метил-α-фенхен (**I**) без примесей 1-метилкамфена. Строение **I** доказано его гидроксилированием посредством $OsO_4$ до 2-окси-2-оксиметилкамфана, образующего при окислении с $(CH_3COO)_4Pb$ камфору и $CH_2O$. Окисление **I** посредством $CrO_3$ приводит к камфоре, содержащей, судя по ИК-спектру, не более 6% фенхона, и к кислой фракции. Скорость р-ции окисления выражается ур-нием 1-го порядка по отношению **I** и ур-нием 2-го порядка по отношению $CrO_3$. Отсутствие продуктов перегруппировки при окислении **I** исключает образование промежуточного катиона типа (**II**) и указывает на промежуточное образование эфира 4-валентного хрома (**III**).

$CH_2OCrO_2OH$ — II; $CH_2$—O—Cr(OH)—$O^-$ — III

Попытки получить **I** гофмановским расщеплением N-диметил-2-аминометилкамфана, пиролизом ксантата 2-оксиметилкамфана, дегидрогалоидированием 2-хлорметилкамфана или расщеплением соответствующего N-нитрозоацетамида были безуспешны.

Л. Бергельсон

**34491. О выделении *цис*- и *транс*- камфанкарбоновых кислот с помощью терпеновых аминов. Ботон** (Sur la séparation des acides camphane carboniques *cis* et *trans* par action des amines terpéniques. Botton Marcel de), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 8, 1029—1031 (франц.)

Изучена возможность выделения *цис*-(**I**) и *транс*-камфанкарбоновых к-т (**II**) из их смесей, через соли с *l*-ментиламином (**III**), *d*-неоментиламином (**IV**), *d*-борниламином (**V**) и *l*- необорниламином (**VI**). Наилучшее разделение (после одной обработки) достигнуто с **III** (92%-ная **II** и 83%-ная **I**), несколько худшее с **V** (82%-ная **I** и 83%-ная **II**). **IV** и **VI** дали неудовлетворительные результаты.

С. Кустова

**34492. Конформационная структура терпенов. Нав** (Structure conformationnelle des terpenes. Naves Yves-René), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 7, 1020—1031 (франц.)

Обзорный доклад, посвященный конформационному анализу моно- и бициклич. терпенов. Библ. 261 назв.

Л. Яновская

**34493. Химическое исследование малабарского лемонграсса** (*Cymbopogon nardus, Rendle*). **Часть III. Гхатгей, Раздан, Бхаттачария** (Chemical examination of the oil of Malabar lemon grass (*Cymbopogon nardus, Rendle*). Part III. Ghatgey B. B.,

Razdan R. K., Bhattacharyya S. C.), Perfum and Essent. Oil Rec., 1956, **47**, № 5, 157—159 (англ.)

Показано, что «углеводород В» и «спирт В», выделенные ранее из малабарского лемонграссового масла являются соответственно $\gamma_1$-кадиненом (1-метил-4-изопропил-6-метиленокталином-1) (**I**) и элемицином (1,2,6-триметокси-4-аллилбензолом) (**II**). Наличие двух изолированных двойных связей в **I** установлено окислением надбензойной к-той и УФ-спектром. При дегидрировании **I** над S образуется кадален. При озонолизе **I** образуются $CH_2O$, нелетучий альдегид и метилкетон. При действии 1 моля надбензойной к-ты в мягких условиях **I**, подобно другим соединениям, содержащим семициклич. и эндоциклич. двойные связи, реагируют только по последней с образованием моноокиси (**III**), т. кип. 130°/5 *мм*, $n^{25,5}D$ 1,4995 (при озонолизе **III** образуется $CH_2O$). **III** при действии $CH_3MgJ$ дает спирт, при дегидрировании которого над S (190—210°, 5 час.) образуется 1,2,6-триметил-4-изопропилнафталин. При окислении **II** (т. кип. 139—140°/9 *мм*, $n^{28}D$ 1,5248, $d_4^{30}$ 1,058, $[\alpha]D$ + 1,75°) $KMnO_4$ образуется 3,4,5-триметоксибензойная к-та (**IV**). При озонолизе **II** образуется $CH_2O$. При перегонке над Na **II** дает изоэлемицин (доказано получением дибромида, т. пл. 89—90°, окислением $KMnO_4$ в **IV** и образованием ацетальдегида при озонолизе). Часть II см. РЖХим, 1957, 23129. В. Черкаев

**34494. Строение акорона. Сикора, Героут, Плива, Шорм** (Constitution of acorone. Sýkora V., Herout V., Plíva J., Šorm F.), Chemistry and Industry, 1956, № 42, 1231—1232 (англ.)

Установлено строение акорона (**I**) (Šorm и др., Coll. Trav. chim. Tchécosl., 1948, **13**, 77; 1949, **14**, 723). Дегидрирование акоренона над S сопровождается перегруппировкой скелета и приводит к в-ву, содержащему ароматич. кольцо и CO-группу в 6-членном кольце ($\nu$ 1741 *см*$^{-1}$). Акоранон (**II**) дает оксиметиленовое производное (**III**), окислением которого получена дикарбоновая к-та (**IV**). При дегидрировании **IV** (Pd/C, 330°) образуется смесь 1-метил-4-этилбензола (**V**), 1-метил-4-изобутилбензола (**VI**), пропионовой (**VII**) и изовалериановой (**VIII**) к-т. Монобензилиденовое производное (**I**) (**IX**) при озонировании дает кетоангидрид

**I** R = O, R′ = $H_2$; **II** R = R′ = $H_2$; **III** R = $H_2$, R′ = CHOH; **IX** R = O, R′ = $CHC_6H_5$

(**X**), т. пл. 127,5°. Пиролиз соответствующей Ва-соли из **X** при 350° приводит к смеси **VII**, **VIII**, 5 метил-3-этилциклогексен-2-она-1 (**XI**) и 5-метил-3-изобутилциклогексен-2-она-1 (**XII**). Строение **XI** и **XII** доказано превращением в **V** и **VI** соответственно. При дегидрировании изоакордиена (см. ссылку выше) получен 1,7-диметил-4-изопропилнафталин. Л. Бергельсон

**34495. Строение циперона. Часть V. Пространственная направленность реакции восстановления циперонов. Хау, Мак-Куиллин** (The structure of cyperone. Part V. The steric course of reduction of the cyperones. Howe R., McQuillin F. J.), J. Chem. Soc., 1956, Aug., 2670—2675 (англ.)

Частичное гидрирование (+)-β-циперона (**I**) с катализатором Линдлара ($Pd/SrCO_3$, отравленным ацетатом Pb) и восстановление **I** в $CH_3COOH$ приводят к (+)-1,2,3,5,6,7,8,9-октагидро-4,9β-диметил-3-кето-6β-изопропилнафталину (**II**), в то время как при восстановлении (+)-α-циперона (**III**) посредством Li в жидком $NH_3$ избирательно гидрируется сопряженная двойная связь и образуется (—)-10α-декагидро-4α,9β-диметил-3-кето-6β-изопропенилнафталин (**IV**). При продолжительной обработке **II** Zn в $CH_3COOH$ получают (—)-10α-декагидро-4α,9β-диметил-3-кето-6β-изопропилнафталин (**V**), образующийся также при каталитич. гидрировании **IV** или (+)-10α-декагидро-4α,9β-диметил-3-кето-6α-изопропилнафталина (**VI**). Исчерпывающее гидрирование **I** или **III** с Pd/C приводит к стереоизомеру **V** (**VII**). Поскольку **VII** не изменяется в щел. или кислой среде он, возможно, имеет *цис*-4β-конфигурацию (**VIII**), в которой енолизация по направлению к $C_{(4)}$ затруднена из-за экваториальной ориентации Н-атома при $C_{(4)}$. Каталитич. гидрированием (—)-декагидро-10-окси-4,9β-диметил-3-кето-6α-изопропенилнафталина (**VIII**) получают (—)-декагидро-10-окси-4,9β-диметил-3-кето-6α-изопропилнафталин (**IX**), превращающийся при дегидратации в (+)-1,2,3,5,6,7,8,9-октагидро-4,9β-диметил-3-кето-6α-изопропилнафталин (**X**). Восстановление **X** Li в жидком $NH_3$ приводит к (—)-10α-декагидро-4α,9β-диметил-3-кето-6α-изопропилнафталину (**XI**), а при каталитич. гидрировании **X** образуется (+)-10β-декагидро-4α,9β-диметил-3-кето-6α-изопропилнафталин (**XII**), полученный также гидрированием (+)-*эпи*-α-циперона (**XIII**). Изменение ориентации при $C_{(6)}$ при превращении **XIII** в **VII** и **VI** в **V** объясняется миграцией двойной связи в изопропенильной боковой цепи. При кипячении **VI** с Pd/C в спирте полосы метиленовой группы при 890 *см*$^{-1}$ исчезают и появляются новые полосы при 809 и 843 *см*$^{-1}$ (> C = CH) и 1177 *см*$^{-1}$ (*изо*-$C_3H_7$), откуда следует, что **VI** переходит в $\Delta^{5(6)}$-или $\Delta^{6(7)}$-кетон. В тех же условиях **XIII** переходит количественно в **I**, а **III** превращается в **I** на 25%. Сравнительная устойчивость **III** объясняется тем, что в нем изопропенильная группа экваториальна, тогда как в **VI** и **XIII** она занимает аксиальное положение. Отмечено, что в ряду природных циперонов восстановление изопропенильной группы сопровождается сдвигом $\Delta M_{5461}$ на +33° в случае насыщ. колец, и на +80° в случае наличия группировки α,β-непредельного кетона. В ряду эпициперонов соответствующие значения $\Delta M_{5461}$ составляют —61° и —86°. Установлено, что при гидрировании **I** добавка пиридина активирует Pd-катализатор и приводит к образованию смеси насыщ. спиртов. **I** или **III** гидрируют с 20%-ным Pd/C в спирте до **VII** (очищен хроматографированием на $Al_2O_3$, вымывают петр. эф.), $n^{20}D$ 1,4860, $[\alpha]_{6451}$ + 10,5° (*c* 4,3); 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 151—152° (из сп.), $[\alpha]D$ + 37° (*c* 0,54); оксим, т. пл. 118—118° (из водн. $CH_3OH$, $[\alpha]_{5461}$ — 67° (*c* 3,4). 0,2 *г* **I** кипятят 18 час. с 1 *г* Zn-пыли в 7 *мл* лед. $CH_3COOH$. Хроматографированием продукта р-ции на $Al_2O_3$ (вымывают петр. эф.) выделяют **II**, т. кип. 85—90°/0,05 *мм*, $n^{20}D$ 1,5118, $[\alpha]_{5461}$ + 151,6° (*c* 3,4); ДНФГ, т. пл. 164° (из сп.); оксим, т. пл. 118° (из $CH_3OH$). Р-р 0,63 *г* **III** в 20 *мл* эфира добавляют к р-ру 0,13 *г* Li в 150 *мл* жидкого $NH_3$. Через 40 мин. обычной обработкой и хроматографированием продукта на $Al_2O_3$ (вымывают петр. эф.) выделяют **IV**, т. кип. 90°/0,1 *мм*, $n^{20}D$ 1,5016, $[\alpha]_{5461}$ —20° (*c* 4,8); ДНФГ, т. пл. 170° (из сп.); оксим, т. пл. 140° (из $CH_3OH$), $[\alpha]_{5461}$ —146° (*c* 4,0). Гидрированием **IV** с 20%-ным Pd/C в спирте получают **V**, т. кип. 90°/0,1 *мм*, $n^{20}D$ 1,4865, $[\alpha]_{5461}$ —5,0° (*c* 6,6); ДНФГ, т. пл. 151—152° (из сп.), $[\alpha]D$ —126° (*c* 0,34); оксим, т. пл. 118—119° (из $CH_3OH$), $[\alpha]_{5461}$ —126° (*c* 1,7). 0,2 *г* **I** кипятят 60 час. с 1 *г* Zn в 7 *мл* лед. $CH_3COOH$.

Двухкратным хроматографированием продукта р-ции на $Al_2O_3$ (вымывают петр. эф.) выделяют V. Гидрированием VIII с 20%-ным Pd/C в спирте получают IX, т. пл. 64—65° (из петр. эф.), $[\alpha]_{5461}$ —57° (*c* 3,8). Р-р 0,35 *г* IX в 10%-ном метанольном KOH кипятят 8 час. в атмосфере $N_2$; после разбавления водой и нейтр-ции извлекают эфиром X, т. кип. 90°/0 1 *мм*, $n^{20}D$ 1,5190, $[\alpha]_{5467}$ +186° (*c* 3,8); ДНФГ, т. пл. 194° (из сп.); оксим (масло), т. кип. 110°/0,1 *мм*, $[\alpha]_{5461}$ +124° (*c* 3,4). 0,18 *г* X восстанавливают Li в жидком $NH_3$ (как III) до XI, т. пл. 66—67° (из петр. эф.), $[\alpha]_{5461}$ —4,6° (*c* 7,6); ДНФГ, т. пл. 221° (из сп.); оксим, т. пл. 101—102° (из водн. $CH_3OH$), $[\alpha]_{5461}$ —91° (*c* 3,0). XIII гидрируют с Pd/C в спирте; продукт хроматографируют на $Al_2O_3$; петр. эфиром вымывают XIII, т. пл. 97—98° (из петр. эф.), $[\alpha]_{5461}$ +23,2° (*c* 3,8); оксим (масло), т. кип. 110°/0,1 *мм*, $[\alpha]_{5461}$ —67° (*c* 4,2), и затем VII (идентифицирован в виде оксима). Оптич. вращение определено в $CHCl_3$. Приведены данные об УФ-спектрах II, X, ДНФГ V и ДНФГ VIII. Часть IV см. РЖХим, 1956, 32577.

Л. Бергельсон

34496. **О терпенах. LXIII. Полный синтез хамазулена. Простой общий синтез 1,4,7-тризамещенных азуленов.** **Новак, Шорм, Сихер** (On terpenes. LXIII tota synthesis of chmazulene. A simple general synthesis of 1,4,7,-trisubstituted azulenes. Novak J., Šorm F., Sicher J.); Сб. чехосл. хим. работ, 1954, **19**, № 6, 1264—1273 (англ.)

См. РЖХим, 1955, 37387.

34497. **О терпенах. LXX. Моноциклические лактоны из полыни горькой** (*Artemisia absinthium L.*). **Героут, Шорм** (O terpenech. LXX. Monocyklické laktony z pelyňku pravého (*Artemisia absinthium L.*). Herout Blastimil, Šorm František), Chem. listy, 1956, **50**, № 4, 586—590 (чешск.); Сб. чехосл. хим. работ, 1956, **21**, № 6, 1494—1499 (нем.; рез. русс.)

Изучены превращения кетопеленолида *a* (I), т. пл. 114°, кетопеленолида *b* (II), т. пл. 172°, и оксипеленолида *a* (III), т. пл. 98° и 108°, выделенных из горькой полыни (см. РЖХим, 1957, 34499). Установлено, что все три в-ва представляют собой сесквитерпеновые лактоны с общим моноциклич. углеродным скелетом. III содержит вторичную оксигруппу в том же положении, в котором находится кетогруппа в I. Положение лактонного кольца у всех трех лактонов одно и то же. Для этой группы в-в авторы предложили название «пеланолиды». I (350 *мг*) переведен в II путем кипячения (1 час) с 20 *мл* 0,1 н. спирт. KOH, выход 85%. I (217 *мг*) при гидрировании над Pt в $CH_3COOH$ дал кетопеланолид *a* (IV), $C_{15}H_{24}O_3$, т. пл. 93,5° (из (*изо*-$C_3H_7)_2O$), $[\alpha]^{20}D$ —15,4° (*c* 1,94); семикарбазон, т. пл. 227—228° (из сп.). Аналогично II превращен в кетопеланолид *b* (V), $C_{15}H_{24}O_3$, т. пл. 114,5—115° (из (*изо*-$C_3H_7)_2O$), $[\alpha]^{20}D$ —7,6° (*c* 3,16), а из III получен оксипеланолид *a* (VI), $C_{15}H_{26}O_3$, т. пл. 86—87° (из (*изо*-$C_3H_7)_2O$), $[\alpha]^{20}D$ +80,7° (*c* 2,66), выход 40%. VI (310 *мг*) при окислении с $CrO_3$ (120 *мг*) в 5 *мл* $CH_3COOH$ (20°, 15 час.) дал кетопеланолид *c* (VII), $C_{15}H_{24}O_3$, т. пл. 147° (50 *мг*), и IV (главный продукт). Действием амальгамированного Zn (0,7 *г*) в кипящей разб. HCl (к-те) на VI (5 час.) получены VII (15 *мг*) и кетопеланолид *d* (VIII) $C_{15}H_{24}O_3$, т. пл. 93—94,5°, выход 35 *мг*. IV (100 *мг*) действием эфирата $BF_3$ (0,2 *мл*) в $CH_3COOH$ (1 *мл*) (20°, 24 часа) изомеризуется в VIII (выход теоретич.). Приведены УФ-спектры I, II, IV, V и ИК-спектры в-в I—V, VII и VIII. Сообщение LXIX см. РЖХим, 1957, 11825.

Jaromír Kučera

34498. **О терпенах LXXI. Геленалин — дальнейший лактон из группы гуайанолидов.** **Героут, Романюк, Шорм** (O terpenech. LXXI. Helenalin — další lakton ze skupiny guajanolidu. Herout V., Romaňuk M., Šorm F.), Chem. listy, 1956, **50**, № 6, 985—987 (чеш.); Сб. чехосл. хим. работ, 1956, **21**, № 5, 1359—1362 (англ.; рез. русс.)

Из растения *Helenium autumnale* (1,3 *кг*) путем извлечения $CHCl_3$ и дальнейшей очисткой по Кларку (Clark E. P., J. Amer. Chem. Soc., 1936, **58**, 1982) выделен геленалин (I) (100 *мг*), т. пл. 165—166° (из бзл.). Дегидрированием I (5 *мг*) при помощи селена (4 *мг*) (290—310°, 10 мин.) получен продукт, разделенный хроматографированием на $Al_2O_3$ (1,5 *г*) в петр. эфире и хроматографированием на бумаге на хамазулен ($R_F$ в 48%-ной $H_3PO_4$ 0,38) и гуайазулен ($R_F$ в 48%-ной $H_3PO_4$ 0,17). На основании этих результатов и данных Адамса и Герца (Odams R., Herz W., J. Amer. Chem. Soc., 1949, **71**, 2546, 2551, 2554) авторы приписывают I частичную ф-лу (*A*).

Jaromír Kučera

34499. **О веществах, выделенных из растений. V. Выделение дальнейших кристаллических веществ из полыни горькой** (*Artemisia absinthium* L.). **Героут, Новотный, Шорм** (O rostlinných látkách V. Isolace dalších krystalických látek z pelyňku pravého (*Artemisia absinthiam* L.). Herout Vlastimil, Novotný Ladislav, Šorm František), Chem. listy, 1956, **50**, № 4, 591—597 (чеш.); Сб. чехосл. хим. работ, 1956, **21**, № 6, 1485—1493 (нем.; рез. русс.)

В целях изучения «прохамазуленогена» обработано большее кол-во полыни, в результате чего удалось выделить еще дальнейшие хамазуленогенные гуайнолиды, помимо описанного ранее (см. сообщение IV РЖХим, 1956, 54611) 3,6,7,3′,4′-метоксикверцетагетина: прохамазуленоген, т. пл. 133—135°, абсинтин, желтый лактон с т. пл. 207° и анабсинтин, продукт вторичного превращения абсинтина. Далее получены моноциклич. лактоны (т. пл. 114, 172 и 98°), для которых предложено название «пеланолиды», и два в-ва нелактонного характера (т. пл. 156 и 124°). Из спирт. экстракта выделен квебрахит наряду с двумя в-вами с т. пл. 63 и 168°, которые более подробно не исследовались. Взаимное отношение в-в сильно зависит от времени и места сбора растения и от способа обработки. В типичном случае растительное сырье, собранное во время цветения, размолотое и высушенное, обработали петр. эфиром, полученный р-р повторно обработали 60%-ным водн. спиртом, водн. вытяжки сгущали и извлекали эфиром. Эфирный экстракт дал после сгущения 3,6,7,3′,4′-метоксикверцетагетин, т. пл. 161,5° (0,09%); путем повторного хроматографирования на $Al_2O_3$ (активность IV) выделены: «желтый лактон», $C_{30}H_{36}O_5$, т. пл. 207°, ИК-спектр (*см*$^{-1}$): 3450, 1756, 1710 (0,02%), оксигуайдиенолид, т. пл. 133—135° (0,37%); в-во с т. пл. 156°, $[\alpha]^{20}D$ +285° (0,006%); скcилактон с т. пл. 98° (диморфный, т. пл. 108°) $C_{15}H_{24}O_3$, $[\alpha]^{20}D$ —14°, ИК-спектр: 1760, 3465 *см*$^{-1}$ (0,045%), ацетильное производное, $C_{17}H_{26}O_4$, т. пл. 92°; абсинтин $C_{15}H_{20}O_3 \cdot 0{,}5H_2O \cdot 0{,}25\ C_6H_6$, т. пл. 160—164° (из бзл., после сушки; т. пл. тотчас после отсасывания 108°), или $C_{15}H_{20}O_3 \cdot H_2O$, т. пл. 182—183° (из сп.), $[\alpha]^{20}D$ +160° (0,09%); кетолактон с т. пл. 114°, $C_{15}H_{22}O_3$, $[\alpha]^{20}D$ —277°, ИК-спектр: 1695, 1785 *см*$^{-1}$ (0,012%), семикарбазон, $C_{16}H_{25}O_3N_3$, т. пл. 222°; в-во с т. пл. 124° (0,004%): кетолактон с т. пл. 172°, $C_{15}H_{22}O_3$, $[\alpha]^{20}D$ +213°, ИК-спектр; 1710, 1765 *см*$^{-1}$. Растительное сырье, экстрагированное петр. эфиром, перколировали 96%-ным спиртом; из экстракта, разбавленного спиртом, выпадает кристаллич. квебрахит, т. пл. 193°, $[\alpha]^{20}D$ —80,1°; центаацетильное производное, $C_{17}H_{24}O_{11}$, т. пл. 98°, $[\alpha]^{20}D$ —28,3°

(0,06); некристаллич. остаток распределяли между фазами петр. эфир-безл. и водн. спирт (50%), водн. слой сгущали и извлекали эфиром. Эфирный экстракт после упаривания хроматографировали на $Al_2O_3$ и получали: абсинтин (0,25%), анабсинтин, т. пл. 260° (0,03%); в-во с т. пл. 156°; горькое в-во из метанольного хроматографич. элюата; некристаллич. Из петр. эфир.-бензольного слоя получены в-во с т. пл. 252°, ИК-спектр: 3400 $см^{-1}$ ацетильное производное, т. пл. 168°; в-во с т. пл. 63°. Проценты, приводимые в скобках, отнесены к весу сухого растительного сырья. Jan Kovař

**34500. Превращения ψ-сантонина при каталитическом воздействии кислот. Добен, Ханс, Хейс** (Acid-catalyzed transformations of ψ-santonin. Dauben William G., Hance Paul D., Hayes William K.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 17, 4609—4612 (англ.)

Показано, что ψ-сантониновая к-та, образующаяся при действии на ψ-сантонин (I) 6 н. HCl (24 часа, атмосфера $N_2$), является 1-кето-7-окси-$\Delta^{3,5(10)}$-сантадиеновой к-той (II), выход 80%, т. пл. 173,4—174,7° (из сп.), $[\alpha]^{25} D$ +63,0° (*c* 0,80; сп.); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 190—191,6°. Структура II подтверждена следующими данными: 1) УФ-спектром, 2) при окислении II $MnO_2$ не образуется диенона с сопряженными связями, 3) при действии на II 8%-ного NaOH (7 дней) образуется изомерный диенон с двойными связями, расположенными в первом цикле. Образование 3,5(10)-диеновой системы при кислотном расщеплении I подтверждается также тем, что 1-кето-$\Delta^{4(10)7}$-сантодиенолид-12,5 в аналогичных условиях превращается в 1-кето-$\Delta^{3.5(10)7}$-сантатриеновую к-ту, выход 90%, т. пл. 130,9—132,0° (из водн. $CH_3OH$), $[\alpha]^{25}D$ +29,6° (*c* 0,30; сп.) (положение двойных связей доказано спектроскопически). Авторы считают, что образование II происходит в результате присоединения протона к карбонильному кислороду лактонной группы I и последующей изомеризации в карбониевый ион (IIa). При нагревании II до 200° (10 мин., атмосфера $N_2$) образуется 1-кето-$\Delta^{2,4(10)}$-сантадиенолид-12,7 (III), выход 77%, т. пл. 192,8—194,0° (из сп.), $[\alpha]^{20} D$ +113° (*c* 1,03; сп.). При восстановлении $NaBH_4$ III дает борный эфир диенола, который при гидролизе 6 н. HCl дегидратируется, превращаясь в лактон-α-(1,4-диметил-7-окси-5,6,7,8,-тетрагидро-6-нафтил)-пропионовой к-ты (IV), т. пл. 142—143° (из бзл.-лигр.). При действии на I или на II 50%-ной $H_2SO_4$ (50°, 20 час.) образуется (+)-β-десмотропо-ψ-сантонин (V), выход 58% (неочищ.), т. пл. 186,2—188,5° (из сп.), $[\alpha]^{25} D$ +68,7° (*c* 0,95; сп.). Лактонный кислород IV связан не с $C_{(5)}$, как преполагалось ранее (Cocker W. и др., J. Chem. Soc., 1951, 929), а с $C_{(7)}$, так как V не восстанавливается при кипячении с Zn и $CH_3COOH$, в отличие от десмотропосантонина. В. Черкаев

**34501. Изучение сесквитерпеноидов. VI. 3,5-дикетосантадиеновая-1,4-кислота и 3,5-дикетосантановая кислота. Мацумура, Иваи, Оки** (セスキテルペノイドの研究.第 6 報.3,5-Diketosanta - 1,4-dienic Acid 及び 3,5-Diketosananic Acid. 松村久吉，岩井一成，大木英二），藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1955, № 9, 1043—1045 (япон.; рез. англ.)

Сантониновую к-ту (I), полученную омылением сантонина (II), окисляют $CrO_3$ в пиридине до 3,5-дикетосантадиеновой-1,4 к-ты (III). Восстановление метилового эфира III (IV) посредством Zn-$CH_3COOH$ или каталитич. гидрирование IV приводит к метиловому эфиру (V) 3,5-дикетосантановой к-ты (VI). V и VI идентичны препаратам, приготовленным аналогичным путем из тетрагидросантонина (см. сообщение V РЖХим, 1957, 26949). Приведены кривые УФ-спектров I, III и IV. 4,2 *г* I растворяют при нагревании (~20 мин.) в 50 *мл* 5%-ного NaOH, фильтруют, подкисляют 30%-ной HCl, высаливают посредством NaCl и извлекают этилацетатом II, добавляют немного пиридина, удаляют р-ритель при 30—40° в вакууме, растворяют остаток в 15 *мл* пиридина, прибавляют по каплям р-р 4 *г* $CrO_3$ в 30 *мл* пиридина, оставляют на 2 дня при охлаждении и на день при обычной т-ре, разбавляют водой, подкисляют HCl, добавляют NaCl и извлекают этилацетатом III, выход 2,6 *г*, т. пл. 134—135° (из петр. эф.-бзл.), $[\alpha]^{15} D$ —82,6° (*c* 2,1); гидрат III, т. пл. 100—102° (из воды); IV (III, $CH_2N_2$, эфир, ~12 час.), т. пл. 68—69° (из эф.-бзл.), $[\alpha]^{15} D$ —62,5° (*c* 2,8). К 0,3 *г* IV в 30 *мл* лед. $CH_3COOH$ прибавляют 4 *г* Zn-порошка, кипятят 3 часа, фильтрат выпаривают в вакууме, извлекают эфиром, удаляют р-ритель, остаток (0,25 *г*) хроматографируют на 10 *г* $Al_2O_3$ в петр. эфире, получают V, т. пл. 79—81° (из петр. эф.), $[\alpha]^{15} D$ —72,6° (*c* 1,6); 0,8 *г* IV гидрируют в 60 *мл* спирта с 1%-ным Pd/C, получают 0,6 *г* V. 0,2 *г* V омыляют кипячением (1,5 часа) с 1 *г* $K_2CO_3$ в водно-метанольном р-ре (1 : 1), получают 0,15 *г* VI, т. пл. 145—147° (из бзл.-петр. эф.), $[\alpha]^{15} D$ —54,8° (*c* 3,05). [α] *D* определены в $CHCl_3$. Л. Яновская

**34502. Синтезы в ряду дитерпенов. Насипури, Чаудхури** (Synthesis in the diterpene series. Nasipuri D., Chaudhuri A. C.), Sci. and Culture, 1956, **22**, № 2, 117 (англ.)

Описано получение β-(3-метокси-2-изопропилфенил)-этилового спирта (I), промежуточного соединения для синтеза дитерпенов. Р-цией *изо*-$C_3H_7MgBr$ с 2,3-диметоксибензонитрилом (Fuson и др., J. Organ. Chem., 1948, **13**, 489) получают 3-метокси-2-изопропилбензонитрил, который при обработке 30%-ной щел. $H_2O_2$ дает с почти колич. выходом амид 3-метокси-2-изопропилбензойной к-ты (II), т. пл. 126°. Действием NaOCl II переводят в 3-метокси-2-изопропиланилин, бензоильное производное, т. пл. 153°, который обычным путем превращают в 3-метокси-2-изопропил-1-йодбензол (III). Р-цией Mg-производного III с окисью этилена синтезируют I. Действием $PBr_3$ на I получают β-(3-метокси-2-изопропилфенил)-этилбромид, т. кип. 130°/3 *мм*. Л. Бергельсон

**34503. Получение промежуточного продукта для синтеза бициклических дитерпенов. Коккер, Холсалл** (The preparation of an intermediate for the synthesis of bicyclic diterpenes. Cocker J. D., Halsall T. G.), Chemistry and Industry, 1956, № 43, 1275—1276 (англ.)

С целью синтеза лабданоловой к-ты (I), нового бициклич. дитерпена, выделенного авторами из ладановой камеди, получен 5,5,9-триметил-*транс*-декалон-1 (II). 9-метил-$\Delta^{5(10)}$-окталиндион-1,6 восстанавливают посредством $NaBH_4$, перекристаллизованного из изопропиламина, в 9-метил-$\Delta^{5(10)}$-окталол-1-он-6, тетрагидропираниловый эфир которого (т. пл. 68—74°) при метилировании с помощью $CH_3J$ и *трет*-$C_4H_9ONa$ в среде *трет*-$C_4H_9OH$ дает 5,5,9-триметил-$\Delta^4$-окталон-1-он-6 (III), т. пл. 92—94° (структура подтверждена УФ- и ИК-спектрами). Восстановление III по Кижнеру приводит к 5,5,9-триметил-$\Delta^4$-окталолу-1, т. пл. 122—122,5°, превращающемуся при гидрировании над Pt в 5,5,9-триметил-*транс*-декалол-1, т. пл. 75—77° (IV) (*транс*-конфигурация принята по аналогии с гидрированием 4,4-диметил-$\Delta^5$-холестенона-3). Окисле-

нием IV посредством $CrO_3$ получают I, т. пл. 41—43°,
Л. Бергельсон

**34504. Стереохимия лактонов дигидродекстропимаровой кислоты. Лэ Ван Тхой, Урго** (Stéréochimie des olides de l'acide dihydro-dextropimarigue. Le-Van-Thoi, Ourgaud Janine), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 1, 202—205 (франц.)

Установлено, что при действии конц. $H_2SO_4$ на дигидродекстропимаровую к-ту (10 *г*) в зависимости от условий (15—20°, 5 час. или —5°, 1 час) возникают соответственно δ-лактон (I), выход 10 *г*, т. пл. 142° (из $CH_3OH$), $[\alpha]j$ —45° (сп.), или γ-лактон (II), выход 10 *г*, т. пл. 100° (из сп. или $CH_3OH$), $[\alpha]j$ —17° сп.), изомеризующийся в I при дальнейшей обработке $H_2SO_4$ (20°, 4 часа). По мнению авторов II имеет *транс-анти-транс-*, а I — *цис-анти-транс*-конфигурацию.
С. Кустов.

**34505. Строение тритерпенов фриделина и церина. Кори, Уршпрунг** (The structures of the triterpenes friedelin and cerin. Corey E. J., Ursprung J. J.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 19, 5041—5051 (англ.)

Для фриделина (I) предложена ф-ла (Iа). Церин (Iб) представляет собой 2α-оксифриделин. Установлено, что в норфриделаноне (II) три Н-атома обмениваются на D (в присутствии DCl в среде $CH_2Cl_2$), откуда следует наличие в I группировки $> CHCOCH_2CH_2—$. Окисление I посредством $CH_3CO_3H$ приводит к лактону $C_{30}H_{50}O_2$, превращающемуся при дальнейшем окислении $CrO_3$ в 3,4-*секо*-фриделоновую к-ту (III). При длительном окислении с $CH_3CO_3H$ II дает в-во (IV) $C_{28}H_{46}O_2$ с 6-членным лактонным кольцом (ν 1740 *см*$^{-1}$), что указывает на наличие в II $CH_3CO$-группы, и следовательно CO-группа в I занимает положение 3. Фриделен (V) представляет собой $\Delta^2$-олефин, что подтверждается окислением V $KMnO_4$ до 2,3-секофриделанкарбоновой к-ты (VI), образованием V при восстановлении Iа по Кижнеру и образованием V при пиролизе бензоата (VII) фриделанола-3α (VIII) и бензоата (IX) фриделанола-3β (X). Бромирование V приводит к 2α, 3β-дибромфриделану (XI), отщепляющему в щел. среде HBr с образованием $\Delta^{2,4}$-фриделадиена (XII). Дегидратацией X (экваториальный OH) в присутствии *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ получают $\Delta^3$-фриделен (XIII), окисление которого с $Na_2Cr_2O_7$ приводит к $\Delta^3$-фриделенону-2 (XIV), образующемуся также в аналогичных условиях из V. При действии 1 моля Br на I получают 2α-бромфриделин (XV) (аксиальный Br), превращающийся в V при последовательной обработке $NaBH_4$ и $CH_3COOH$. При нагревании (160°) с $C_6H_5COCl$ I дает смесь енолбензоатов (XVI), в которой преобладает бензоат $\Delta^2$-енола; при 180° образуется в основном бензоат $\Delta^3$-енола (XVII), что подтверждается образованием аксиального 4α-бромфриделина (XVIII) при бромировании XVII. В то время как XV не изменяется при нагревании с $CH_3COOAg$ в среде $CH_3COOH$, XVIII в тех же условиях отщепляет HBr и перегруппировывается в несопряженный непредельный кетон (XIX), образующий при восстановлении по Кижнеру ненасыщ. углеводород (XX). Фриделандион-2,3 (XXI) не изомеризуется в кислой среде, а XV не эпимеризуется под влиянием HBr, откуда следует *транс*-конфигурация колец *A/B* и наличие водорода при $C_{(10)}$, так как только в этом случае α-ориентация Br в XV соответствует наиболее устойчивой конфигурации. Показано, что норфриделендион (Ruzicka и др., Helv. chim. acta, 1944, 27, 972; 1949, 32, 1246) в действительности представляет собой биснорфриделендион (XXII), так как он не содержит Н-атомов, способных обмениваться на D. Исходя из ф-лы XXII $C_{25}$-кетон (XXIII), полученный при окислении XXII $H_2O_2$ и озонировании образовавшегося ангидрида *бис*-норфриделендикарбоновой к-ты (XXIV), должен иметь ф-лу (XXIIIа). Дейтерообменом установлено, что XXIII содержит только 1 α-Н-атом. При окислении щел. $H_2O_2$ XXII дает α,β-непредельную к-ту (XXV), легко декарбоксилирующуюся с образованием смеси $C_{25}$-олефинов, в которой преобладает (XXVI). При обработке смеси $C_{(25)}$-олефинов $H_2SO_4$ в спирте получают чистый XXVI. Превращения XXV показывают, что COOH-группа занимает α-положение, которое в данном случае более устойчиво. Окисление метилового эфира XXV $Na_2Cr_2O_7$ приводит к кетоэфиру (XXVII), дающему при обработке $C_2H_5ONa$ ненасыщ. кетон (XXVIII). Гидрированием XXVIII получают предельный кетон (XXIX), строение которого подтверждено дейтерообменом (обмениваются 3Н) и окислением до кетокислоты (XXX). Отсутствие эпимеризации XXIX в щел. среде указывает на 8β, 9α-ориентацию колец *B/C*, подтвержденную рентгеноструктурным анализом. При обработке кислыми реагентами X, XIII или V претерпевают перегруппировку в $\Delta^{13(18)}$-олеанен (XXXI). Это превращение подтверждает положение $CH_3$-групп в I при $C_{(17)}$ и $C_{(20)}$ и указывает на биогенетич. связь β-амирина и I. Вероятно в растениях I играет роль гидрофобного покрытия, защищающего клетки, и путем окисления переходит в другие физиологич. активные в-ва.

а R = H; Iб R = OH; XIX R = O; XX R = H$_2$; XXIIIа R = O, R′ = H$_2$; XXV R = C(H)COOH, R′ = H$_2$; XXVI R = R′ = H$_2$; XXVII R = C(H)COOCH$_3$, R′ = O; XXVIII, XXIX R = H$_2$, R′ = O

Р-р 5 *г* I в 200 *мл* $CHCl_3$ и 20 *мл* 40%-ной $CH_3CO_3H$ выдерживают 12 час. при 65°, продукт (4,95 *г*, т. пл. 260—275°) окисляют $CrO_3$ в $CH_3COOH$ (20°, 48 час.) до III, выход 48%, т. пл. 200—210° (разл.; из водн. сп.); метиловый эфир, т. пл. 158—159°, $[\alpha]^{25}D$ +11,8° (*с* 1,098). Смесь 1,5 *г* III, 15 *мл* $CHCl_3$, 20 *мл* 40%-ной $CH_3CO_3H$ и нескольких капель $H_2SO_4$ выдерживают 15 дней при 20°, фильтруют, маточный р-р обрабатывают еще 10 *мл* $CH_3CO_3H$ (6 дней), объединенный продукт хроматографируют на $Al_2O_3 \cdot CH_2Cl_2$ вымывают IV, т. пл. 228—235° (из $CH_2Cl_2$-циклогексана), $[\alpha]^{25}D$ +9,6° (*с* 0,84). К кипящему р-ру 4 *г* I в 300 *мл* $C_5H_{11}OH$ добавляют 8 *г* Na, р-ритель отгоняют с паром, из остатка выделяют VIII, выход 75%, т. пл. 302—304° (из бзл.-этилацетата), $[\alpha]^{25}D$ +16,2° (*с* 0,68), хлорацетат VIII, т. пл. 283° (разл.); бромацетат VIII, т. пл. 279°. Бензоилированием

VIII ($C_6H_5COCl$, пиридин, кипячение 30 мин.) получают VII, выход 77%, т. пл. 250—251° (из этилацетата). 4,5 *г* I восстанавливают $LiAlH_4$ (3 *г*) в диоксане (100°, 30 мин.) до **X**, т. пл. 283,5—285° (из хлф.), $[\alpha]^{25}D$ +20° (*c* 0,44), бензоилированием которого (как **VIII**) получают **IX**, т. пл. 252—254° (из этилацетата), $[\alpha]^{25}D$ +34° (*c* 0,52). Пиролиз 1,069 *г* **VII** (300°, 2,5 часа) приводит к **V**, выход 735 *мг*, т. пл. 257—258° (из этилацетата), $[\alpha]^{25}D$ +47,5° (*c* 0,75). Аналогично превращают **IX** в **V** с выходом 86%. Смесь 200 *мг* **Iб**, р-ра 1 *г* Na в 60 *мл* спирта и 3 *мл* гидразингидрата нагревают в запаянной ампуле 5 час. при 190°. Эфиром извлекают **V**, выход 86%. Суспензию 700 *мг* **V** и 1,19 *г* $KMnO_4$ в 150 *мл* $CH_3COOH$ перемешивают 18 час. при 20°. Обработкой продукта $CH_2N_2$ получают 80 *мг* **VI**, т. пл. 174—176° (из сп.) (наряду с 245 *мг* неизмененного **V**). Р-р 14 *г* **V** в 1 *л* $CHCl_3$, насыщ. HCl (газом), выдерживают 12 час. при 20°, продукт хроматографируют на $Al_2O_3$. Пентаном вымывают 1 *г* изофриделена ($C_{(14)}$-эпимер **V**) (**XXXII**), т. пл. 218—219° (из $CH_2Cl_2$-сп.), переходящего в **V** при попытке гидрирования с Pt в среде циклогексана-$CH_3COOH$ (1 : 1). 200 *мг* **V** окисляют $C_6H_5CO_3H$ в среде $CHCl_3$ (20°, 7 дней) до окиси **V**, выход 70%, т. пл. 275—285° (из $CH_2Cl_2$-сп.). Аналогично **XXXII** дает окись **XXXII**, выход 65%, т. пл. 218—230° (из сп.). Бромированием суспензии 205 *мг* **V** в $CH_2Cl_2$ получают 220 *мг* **XI**, т. пл. 217—218° (разл.; из $CH_2Cl_2$-сп.), $[\alpha]^{25}D$ —27,6° (*c* 1,015). 300 *мг* **XI** кипятят 7 час. с 1 *г* KOH в спирте-диоксане (1 : 1), выделяют **XII**, выход 28%, т. пл. 240—244° (из $CH_2Cl_2$-сп.). Смесь 106 *мг* $CrO_3$, 500 *мг* **Iб**, 40 *мл* $CH_3COOH$ и 15 *мл* $CCl_4$ встряхивают 6 час. при 20°, добавляют 86 *мг* $CrO_3$ и 4 *мл* $CH_3COOH$, встряхивают еще 48 час., обычной обработкой выделяют **VI**, выход 52%, т. пл. 288—290° (из этилацетата); диметиловый эфир, т. пл. 178,5—180° (из хлф.-$CH_3OH$), $[\alpha]^{25}D$ +9,8° (*c* 1,02); ангидрид **VI** ($(CH_3CO)_2O$, 100°, 1 час), т. пл. 270—272° (разл.; из $(CH_3CO)_2O$), $[\alpha]^{25}D$ +74,6° (*c* 0,912). Нагреванием 1,5 *г* **VI** в атмосфере $N_2$ при т-ре > т-ры плавления получают **II**, выход 90%, т. пл. 239—240° (из этилацетата и сп.), $[\alpha]^{24}D$ —83,7° (*c* 1,53); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 258—259°. Смесь 300 *мг* **II**, 60 *мг* $SeO_2$ и 20 *мл* $CH_3COOH$ кипятят 2 часа, выделяют 160 *мг* норфриделенона, т. пл. 260—261° (из $CH_2Cl_2$-сп.). 200 *мг* **V** окисляют $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$ (250 *мг*) в лед. $CH_3COOH$ (95°, 7 час.) до **XIV**, выход 58%, т. пл. 292—294° (из $CH_2Cl_2$-сп. и возгонка), $[\alpha]^{25}D$ +39° (*c* 0.55). При гидрировании 5%-ным Pd/C в среде этилацетата 100 *мг* **XIV** дают 92 *мг* фриделанона-2, т. пл. 286—292°. 1 *г* **X** дегидратируют кипячением (4 часа) с 1 *г* *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ в пиридине до **XIII**, т. пл. 268—269° (из бзл.). Окисление 150 *мг* **XIII** $Na_2Cr_2O_7$ (как **V**) приводит к **XIV**, выход 95 *мг*. 900 *мг* **I** и 7 *мл* $C_6H_5COCl$ нагревают 30 мин. при 160°, получают **XVI**, выход 67%, т. пл. 260—263° (из этилацетата-$CHCl_3$). Аналогично, но при нагревании 3 часа при 180° 3 *г* **I** дают 3,1 *г* **XVII**, т. пл. 280—281,5° (из $CH_2Cl_2$-этилацетата). К р-ру 1,28 *г* **I** в 50 *мл* $CHCl_3$, содержащему HBr (газ), добавляют 0,55 *г* $Br_2$ в 5 *мл* $CHCl_3$, упаривают в вакууме и выделяют 0,74 *г* **XV**, т. пл. 210° (разл.; из $CH_2Cl_2$-гептана), $[\alpha]^{25}D$ —140°. Аналогично, но с 2 *экв* $Br_2$, получают 2α, 4α-дибромфриделин, т. пл. 203—204° (разл.), $[\alpha]^{25}D$ —60,4°. К р-ру 3,9 *г* **XVII** (неочищ.) и 1 *г* пиридина в 35 *мл* $CH_2Cl_2$ добавляют при 0° 1,4 *г* $Br_2$ в 10 *мл* $CH_2Cl_2$, через 5 мин. (0°) упаривают и выделяют 3,1 *г* **XVIII**, т. пл. 196—197° (разл.; из $CH_2Cl_2$-гептана), $[\alpha]^{25}D$ +90,5°. К р-ру 0,3 *г* **XV** в диоксане добавляют 0,3 *г* $NaBH_4$ в абс. спирте, смесь выдерживают 4 часа при 20°, фильтруют, из фильтрата выделяют неочищ. бромгидрин, т. пл. 220—230°, который при кипячении с 0,5 *г* Zn в $CH_3COOH$ (1 час) дает 170 *мг* **V**. Аналогично **XVIII** превращают в **XIII**. Р-р 1 *г* 3-енолбензоата **XXI** и 5 *г* KOH в 1 *л* $CH_3OH$ кипятят 3 часа, продукт хроматографируют на $Al_2O_3$. Бензолом вымывают 170 *мг* поркетона с т. пл. 215—217°, а этилацетатом — 305 *мг* **XXI**, т. пл. 267—269°. Смесь 1.35 *г* **XVIII**, 0,6 *г* $CH_3COOAg$ и 220 *мл* $CH_3COOH$ перемешивают 45 мин. при 85°, выделяют 550 *мг* **XIX**, т. пл. 247—248° (из $CH_2Cl_2$-этилацетата), $[\alpha]^{25}D$ —48,6°. 100 *мг* **XIX**, 0,5 *г* гидразингидрата, 0,5 *г* KOH и 30 *мл* $(CH_2OH)_2$ нагревают 2 часа при 200°. Хроматографированием продукта на $Al_2O_3$ выделяют 61 *мг* **XX**, т. пл. 221—222° (из $CH_2Cl_2$-ацетона), $[\alpha]^{25}D$ —5,6°, 200 *мг* $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$ добавляют за 2 часа к кипящему р-ру 0,5 *г* енолбензоата **I** в 40 *мл* $C_6H_6$ и 20 *мл* $CH_3COOH$, смесь кипятят 42 часа и выделяют 3-енолбензоат **XXI**, выход 63%, т. пл. 311—313°. Смесь 1,495 *г* 3-енолбензола **XXI**, 3,2 *г* $SeO_2$ и 100 *мл* диоксана нагревают 13 час. при 200° в запаянной ампуле; получают **XXII**, выход 65%, т. пл. 272—273° (из $CH_2Cl_2$-сп.). К 1,725 *г* **XXII** в 180 *мл* $CH_3COOH$ добавляют при нагревании 12,5 *мл* 30%-ной $H_2O_2$ в 60 *мл* $CH_3COOH$, смесь нагревают 1,5 часа при 80°, при разбавлении водой выпадает **XXIV**, выход 90%, т. пл. 236—237° (из $CH_2Cl_2$-сп.), $[\alpha]^{25}D$ —40,9° (*c* 1,08). Озонированием 180 *мг* **XXIV** в $CCl_4$ при 0—20° (1 час) получают 83 *мг* **XXIII**, т.пл. 207—208° (из эф.-сп.), $[\alpha]^{25}D$ +38°. К кипящему р-ру 0,4 *г* **XXII** в 40 *мл* спирта добавляют 10 *мл* 2%-ного спирт KOH и затем 4 *мл* 30%-ной $H_2O_2$ в 7 *мл* спирта, смесь кипятят 1 час, после подкисления выделяют 280 *мг* **XXV**, т. пл. 249—250° (из $CH_2Cl_2$-сп.), $[\alpha]^{25}D$ —51° (*c* 0,99); метиловый эфир, т. пл. 167—168° (из $CH_2Cl_2$-сп.). 0,5 *г* **XXV** нагревают 1,5 часа при 25° в атмосфере $N_2$, продукт кипятят 30 мин. с 25 *мл* спирта и 4 *мл* $H_2SO_4$. При разбавлении водой выпадает **XXVI** (277 *мг*), т. пл. 157—159° (из $CH_2Cl_2$-сп.), $[\alpha]^{25}D$ —19° (*c* 0,89). При окислении $C_6H_5CO_3H$ **XXVI** дает смесь эпоксидов, т. пл. 145—150°, превращающуюся при обработке эфиратом $BF_3$ в смесь кетонов. Метиловый эфир **XXV** окисляют $Na_2Cr_2O_7$ (как 3-енолбензоат **XXI**, 70°, 12,5 час.), продукт хроматографируют на $Al_2O_3$, циклогексаном вымывают 440 *мг* **XXVIII** и затем 1,72 *мг* **XXVII**, т. пл. 150—151° (из $CH_2Cl_2$-сп.), $[\alpha]^{25}D$ —42,7° (*c* 1,64). 1,5 *г* **XXVII** кипятят 7 час. в атмосфере $N_2$ с р-ром 2 *г* Na в 300 *мл* спирта; при разбавлении водой выпадает **XXVIII**, выход 71%, т. пл. 191—192° (из $CH_2Cl_2$-сп.), $[\alpha]^{25}D$ —19,5° (*c* 1,18). 920 *мг* **XXVIII** гидрируют со скелетным Ni с 5%-ным Pd/C в этилацетате до **XXIX**, выход 99%, т. пл. 195—197° (из $CH_2Cl_2$-сп.), $[\alpha]^{25}D$ +42,5° (*c* 1,48). 0,5 *г* **XXIX** окисляют 5 *мл* 50%-ной $CH_3CO_3H$ в среде $CHCl_3$ (50—55°, 16 час.), продукт обрабатывают эфирным р-ром $CH_2N_2$ и выделяют 253 *мг* метилового эфира **XXX**, т. пл. 134—134,5°, $[\alpha]^{25}D$ +21,1° (*c* 0,855). Смесь 0,5 *г* **X**, 0,2 *г* красного P, 1,3 *г* J и 30 *мл* $C_6H_6$ кипятят 3 часа, смесь встряхивают с Hg, упаривают и выделяют 0,2 *г* **XXXI**, т. пл. 187—188° (из ацетона), $[\alpha]^{25}D$ —12,5° (*c* 0,8). Нагреванием р-ра **X** в $C_6H_5COCl$ (160—180°, 30 мин.) получают **XXXI** с выходом 50%. Смесь 50 *мг* **XIII**, 10 *мл* $POCl_3$ и 1 капли конц. HCl кипятят 2 часа, выделяют 26 *мг* **XXXI**. 0,2 *г* **XXXI** и 7 *мл* 0,3 *M* $C_6H_5CO_3H$ выдерживают 3 дня при 25°, продукт (т. пл. 191—195°) обрабатывают эфиратом $BF_3$ в среде $CH_2Cl_2$ (30 мин.), упаривают и выделяют $\Delta^{11.318}$ -олеандиен, т. пл. 219—220° (из $CH_2Cl_2CH_3OH$), $[\alpha]^{25}D$ —72,4°. Приведены данные об ИК-спектрах всех полученных в-в и результаты электронографич. исследования хлорацетата **VIII**. $[\alpha]D$ определены в $CHCl_3$

Л. Бергельсон

**34506. Фриделин и эпифриделинол. I. Н о н о м у р а** (Freidelin 及びその天然還元物質 Fpifriedecino に就いて. 第 1 報・野々村進), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1955, 75, № 1, 80—83 (япон.; рез. англ.)

Из коры *Shiia sieboldi, Clerodendron trichotomum, Zelkowa serrata* и *Salix japonica* (I) выделен фриделин

(II), т. пл. 255—260°, дает бензоат, т. пл. 262°, и оксим, т. пл. 294°. Из коры I выделен также новый тритерпеноид, эпифриделинол (III), $C_{30}H_{52}O$, т. пл. 274°, $[\alpha]^{28}D$ +8,7°. 0,5 *г* III в 50 *мл* $(CH_3CO)_2O$ кипятят 2 часа, охлаждают и получают ацетат III, т. пл. 289° (из бзл.-этилацетата), $[\alpha]^{28}D$ +24,7°. III при окислении $CrO_3$-$CH_3COOH$ дает II. Р-р 1 *г* II в 100 *мл* *изо*-$C_5H_{11}OH$ кипятят с 7 *г* Na 2 часа, отгоняют р-ритель с водяным паром и получают фриделинол (IV), т. пл. 297° (из бзл.-этилацетата), $[\alpha]^{28}D$ +16,1°. Аналогичное восстановление III также приводит к IV. Таким образом III и IV являются диастереоизомерами. Пицеин, $C_{14}H_{18}O_7$, т. пл. 194—195° выделен из коры I. Действием эмульсии на водн. р-р пицеина получают *n*-$CH_3COC_6H_4OH$.

Chem. Abstrs, 1956, 50, № 2, 893. K. Kitsuta

**34507. Тритерпеноиды. Часть XXI. Тритерпеноидный лактон из нефти. Бартон, Карратерс, Овертон** (Triterpenoids. Part XXI. A triterpenoid lactone from petroleum. Barton D. H. R., Carruthers W., Overton K. H.), J. Chem. Soc., 1956, March, 788 (англ.)

Установлено, что выделенное ранее (см. часть XX, РЖХим, 1957, 15464) из высококипящей фракции нефти соединение является $\Delta^2$-оксиаллобетуленом (I). При обработке оксиаллобетулина бензоилхлоридом в пиридине при 20° получают бензоат (II), т. пл. 345—348° (из $CHCl_3$-$CH_3OH$), $[\alpha]D$ +71° ( *c* 3,33). При пиролизе II (550° при 0,2 *мм*) в струе азота и последующем гидролизе продукта 5%-ным спирт. р-ром KOH выделен (после хроматографирования) I, сублимируется при 345°, $[\alpha]D$ +79° (*c* 1,18). И. Зарецкая

**34508. Опыты по синтезу пентациклических тритерпенов. Кинг, Ритчи, Тиммонс** (Experiments on the synthesis of pentacyclic triterpenes. King F. E., Ritchie C. F., Timmons C. J.), Chemistry and Industry, 1956, № 42, 1230—1231 (англ.)

Описано получение бензоата 5,5,9β-триметил-*транс*-декалол-6β-она-I (I), промежуточного продукта синтеза пентациклич. тритерпенов. 10-метил-$\Delta^{1(9)}$-окталон-2 алкилируют в 1,1,10-триметил-$\Delta^{1(9)}$-окталон-2, который превращают в бензоат 7-бром-1,1,10-триметил-$\Delta^8$-окталола-2β (II). Отщепление HBr от II приводит к 2-β-бензокси-1,1,10-триметил-$\Delta^{6,8}$-гексагидронафталину, дающему при окислении с $SeO_2$ 2β-бензокси-5-кето-1,1,10-триметилгексагидронафталин (III). Гидрированием III получают I, т. пл. 89—92°; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 231—232°. Л. Бергельсон

**34509. Синтез полициклических соединений, родственных стероидам. XXXV. Конденсация циклических аллильных галоидопроизводных с циклическими 2-метил-1,3-дикетонами и внутримолекулярная циклизация образующихся соединений в кетоны с гидрированным скелетом фенантрена, хризена и циклопентанофенантрена, содержащие ангулярную метильную группу. Назаров И. Н., Верхолетова Г. П., Ананченко С. Н., Торгов И. В., Александрова Г. В.,** Ж. общ. химии, 1956, 26, № 5, 1482—1495

Осуществлена конденсация 2-метилциклогександиона (I) с β-циклогексилиденэтилбромидом (II), β-*транс*-α-декалиденэтилбромидом (III) и 1-бромацетил-6-метоксинафталином (IV) и 2-метилциклопентандиона (V) с III. Полученные 2,2-дизамещ. циклич. 1,3-дикетоны циклизуются с $P_2O_5$ в гетероаннулярные полициклич. диеноны со скелетами фенантрена, хризена и циклопентанофенантрена с ангулярной метильной группой. В р-р 40 *г* винилциклогексанола-1 в 40 *мл* эфира пропускают 39 *г* HBr при 0° и перемешивают 1 час при 0°, получают II, выход 80%, т. кип. 67—69°/3 *мм*, $n^{20}D$ 1,5260, $d_4^{20}$ 1,2754. К р-ру $CH_3ONa$ (из 3 *г* Na в 60 *мл* абс. $CH_3OH$) прибавляют 16,6 *г* I, кипятят 15 мин., охлаждают до 10°, добавляют в течение 1 часа 28 *г* II, затем перемешивают 1 час при 10° и 1,5 часа при 15—20°. Получают 2-метил-2-(циклогексилиденэтил)-циклогександион-1,3 (VI), выход 57%, т. пл. 45,5—46,5°. Эта р-ция с выходом 46% протекает и в водно-ацетоновом р-ре с K-производным I. При нагревании 5,1 *г* VI с 0,5 *г* $P_2O_5$ (20 мин.; 110°) при 35—40 *мм* получают 2,7 *г* 11-метил-1-кето-$\Delta^{4,13}$-декагидрофенантрена (VII), т. кип. 136—137°/1 *мм*, $n^{20}D$ 1,5550; семикарбазон, т. пл. 223—224,5° (из сп.).

Гидрирование 0,75 *г* VII с Pt дает 0,45 *г* 11-метил-1-кетопергидрофенантрена, т. кип. 130—131°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,5260. Восстановлением 1,7 *г* VII по Кижнеру получен 1,1 *г* 11-метил-$\Delta^{4,13}$-декагидрофенантрена (VIII), т. кип. 116—117°/2 *мм*, $n^{25}D$ 1,5455. Дегидрирование 1,1 *г* VIII в 5 *мл* $C_6H_6$ над 0,5 *г* 10%-ного Pd/C при 350—355° в атмосфере $N_2$ привело к смеси, из которой после вымораживания (—70°) выделено 18 *мг* фенантрена. Нагреванием 1 *г* VII с 0,45 *г* малеинового ангидрида в $C_6H_6$ (190—200°; 5 час.) получают ангидрид (IX), выход 60%, т. пл. 163,5—164° (из ацетона и гептана; 1 : 3). При омылении 0,2 *г* IX 5%-ной NaOH получают 0,18 *г* к-ты в виде моногидрата, которая при нагревании снова превращается в IX. Восстановление 1,7 *г* IX по Клемменсену дало 0,5 *г* ангидрида, т. пл. 94—96°, при дегидрировании которого над Pd/C (6 час.; 350—360°) в токе $N_2$ получен фенантрен. Конденсацией *транс*-α-декалона с ацетиленидом Na в жидком $NH_3$ (при —70°) получают *транс*-1-этинил-1-декалол (X), т. кип. 81—83°/1 *мм*, $n^{19}D$ 1,5068. Гидрирование X над $Pd/CaCO_3$ до поглощения 1 моля $H_2$ дает *транс*-1-винил-1-декалол (XI), т. кип. 86—88°/1,5 *мм*, $n^{21}D$ 1,5042. Действием газообразного HBr на XI, как описано выше, получают III, выход 99%, т. кип. 98—100° при 1 *мм*, $n^{21}D$ 1,5400, $d_4^{20}$ 1,2180. К р-ру Na-производного I (из 9,7 *г* Na, 45 *мл* $CH_3OH$ и 15 *г* I) прибавляют 29,3 *г* XI, перемешивают 1 час при 20°, затем кипятят 40 мин. до исчезновения щел. р-ции, получают 2-метил-2(β(α-декалиденэтил))-циклогександион-1,3, т. пл. 73—75° (из смеси петр. эф. с *н*-гептаном), который при циклизации с $P_2O_5$ (120—130°; 40 мин.) дает 13-метил-$\Delta^{8,14(15)}$-аллокардохризадиенон-17 (XII), выход 11%, т. пл. 93—95° (из петр. эф.); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 233—235°. Наряду с XII выделена с выходом 17% жидкая смесь стереоизомеров, из которой был получен в небольшом кол-ве изомерный 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 204—206°. При последовательном восстановлении 0,5 *г* жидкой смеси стереоизомеров XII по Кижнеру и дегидрировании (10% Pd/C, 17 час., 360—370°) получают хризен, т. пл.

245—246°; тринитробензолат, т. пл. 185—186°. Конденсацией **III** с **V**, как описано выше, получают с 2-метил-2[β(α-декалиденэтил)] циклопентандион-1,3, выход 41%, т. пл. 60—61° (из *н*-гексана), циклизация которого ($P_2O_5$, 125—135°; 2 часа при 25 *мм*) приводит к β-метил-$\Delta^{8,14(15)}$-аллостерадиенону-17 (**XIII**), т. кип. 158—160°/1 *мм* (нечистый), $n^{24}D$ 1,5560; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 186° (из сп.-хлф.). В охлажд. льдом р-р $CH_3MgBr$ в 50 *мл* абс. эфира прибавляют 11,2 *г* безводн. $CdCl_2$, перемешивают 3,5 часа при 20°, а затем отгоняют эфир, добавляют 50 *мл* $C_6H_6$ и хлорангидрид 6-метоксинафтойной к-ты (из 10 *г* 6-метоксинафтойной к-ты и 18 *мл* $SOCl_2$) и кипятят 2 часа. Получают 1-ацетил-6-метоксинафталин (**XIV**), выход 83%, т. пл. 64—65° (из $CH_3OH$). В охлажд. до —8—9° р-р 4 *г* **XIV** в 200 *мл* абс. эфира прибавляют в темноте при перемешивании в течение 3 часов 5,3 *г* диоксанбромида, перемешивают еще 30 мин. и выделяют **IV**, т. пл. 71° (из петр. эф.). Выделенный при этом еще один кристаллич. продукт с т. пл. 135,5—136° представляет собой, по-видимому, 1,1-дибромацетил-6-метоксинафталин. Р-р 0,3 *г* KOH, 15 *мл* воды и 0,7 *г* **I** перемешивают 5 мин. при 70°, а затем прибавляют при 20° р-р 1,5 *г* **IV** в 3,5 *мл* диоксана и перемешивают 30 мин. при 80—90°. Получают трикетон (**XV**), т. пл. 111—112°. Осуществить циклизацию **XV** в описанных условиях, а также продукта конденсации ω-бромацетофенона с **I** не удалось. Сообщение XXXIV см. РЖХим, 1957, 23136. И. Зарецкая

**34510. Синтез полициклических соединений, родственных стероидам. Сообщение 36. Конденсация предельных циклических кетонов с α,β-непредельными циклическими кетонами. Назаров И. Н., Завьялов С. И., Бурмистрова М. С.,** Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1956, № 1, 32—35

Исследована конденсация циклич. кетонов с α,β-ненасыщ. циклич. кетонами. При взаимодействии 1-метил-Δ′-циклогексенона-6 (**I**) с 6-метокситетралоном-1 (**II**) в среде *трет*-$C_4H_9OH$ и диоксана, в присутствии ⅓ *экв трет*-$C_4H_9OK$ получен трициклич. дикетон (**III**), при 340—350° распадается, образуя смесь **I** и **II**. При обработке **III** циангидрином ацетона (**IV**) в присутствии пиперидина получен моноциангидрин **III** (**V**). Деметилирование **III** при кипячении в ксилоле с $AlCl_3$ дает соответствующий фенол (**VI**), при действии $CH_2N_2$ в эфире образующий **III**. При испытании на крысах **VI** эстрогенного действия не показал. 1-метил-Δ′-циклопентенон-5 (**VII**) реагирует с **II** аналогично **I**, образуя дикетон (**VIII**). При конденсации циклогексанона (**IX**) с **I** образуется 2-метил-2′,3-дикетодициклогексил (**X**). К р-ру *трет*-$C_4H_9OK$ (из 0,4 *г* K и 10 *мл трет*-$C_4H_9OH$) добавляют р-р 6,8 *г* **II** в 20 *мл* диоксана и затем по каплям 4,4 *г* **I**. Через 3 часа при ~20° нейтрализуют, упаривают досуха в вакууме, остаток обрабатывают водой, экстрагируют эфиром и получают 1 *г* **II** и 7 *г* масла, т. кип. 200—215°/1 *мм*, из которого при добавлении эфира выкристаллизовывается **III**, выход 5 *г*, т. пл. 115—116° (из водн. $CH_3OH$); моносемикарбазон, т. пл. 237—238°. 0,5 *г* **III** нагревают при 340—350° до прекращения перегонки (10—15 мин.) и получают из дистиллата **II**, выход 0,1 *г*. Смесь 0,5 *г* **III**, 1 *г* $AlCl_3$ и 10 *мл* ксилола кипятят 7 мин., по охлаждении разлагают смесь льдом и разб. HCl (1 : 1). Выпадающий осадок растворяют в 2—5%-ном р-ре щелочи, фильтруют, высаживают разб. HCl и получают моногидрат **VI**, выход 40%, т. пл. 196—198° (из водн. $CH_3OH$); моносемикарбазон, т. пл. 247—248° (разл., после промывания $CH_3OH$). Смесь 0,3 *г* **III**, 0,5 *г* **IV**, 1 капли пиперидина и 10 *мл* эфира выдерживают сутки при ~ 20°, фильтруют и получают **V**, выход 0,2 *г*, т. пл. 165—168°. Маточный р-р упаривают в вакууме досуха, к остатку добавляют 0,5 *г* **IV** и 10 *мл* эфира и получают еще 0,25 *г* **V**, общий выход 76%. При конденсации **VII** с **II** в условиях, описанных выше, из 7 *г* **II** и 4,2 *г* **VII** получен **VIII**, выход 4 *г*, т. кип. 195—201°/1,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,5660; моносемикарбазон, т. пл. 217—218°. При деметилировании **VIII** при помощи $AlCl_3$ в ксилоле или HBr в $CH_3COOH$

$CH_3$
$(CH_2)_n$
III R=$CH_3$, n=2
VI R=H, n=2
VIII R=$CH_3$, n=1
RO

кристаллич. фенола не образуется. Аналогично вышеописанному из 2 *г* **IX** и 2,2 *г* **II** получен **X**, выход 59%, т. кип. 142—145°/1,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,5115; дисемикарбазон, т. пл. 237—238° (разл.). М. Бурмистрова

**34511. Синтез стероидных соединений и родственных им веществ. Сообщение 37. Синтез стероидных аналогов, не содержащих кольца *B*. Назаров И. Н., Завьялов С. И.,** Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1956, № 5, 569—574

Описано получение 6-(*n*-метоксифенил)-1-кето-$\Delta^{5,9}$-гексагидронафталина (**I**), 1-кето-6(*n*-метоксифенил)-декалина (**II**), 6-(*n*-метоксифенил)-тетралона-1 (**III**) и 1-метокси-6-(*n*-метоксифенил)-7-дигидронафталина (**IV**), являющихся аналогами стероидных гормонов, не содержащими кольца *B*. Образующийся при взаимодействии йодметилата β-диметиламино-*n*-метоксипропиофенона (**V**) или анизилвинилкетона (**VI**) с натриевым производным 2-метил-3-карбэтокси-Δ′-циклогексен-6-она (эфир Хагеманна) (**VII**); продукт присоединения (**VIII**) обрабатывали последовательно водно-метанольным р-ром KOH и разб. HCl и получали смесь **I** и **III**. При гидрировании **I** в присутствии Pd-катализатора образуется **II**. Взаимодействие 5-метокситетралона-2 (**IX**) с магнийброманизилом (**X**) в описанных ниже условиях приводит к получению **IV**. При нагревании **I** с серой образуется **III**, который был дегидрирован в 1-окси-6-(*n*-метоксифенил)-нафталин (**XI**) при нагревании с Pd/C. **III** при гидрировании в присутствии Pd-катализатора дает 6-(*n*-метоксифенил)-тетралол-1 (**XII**), окисленный $CrO_3$ в $CH_3COOH$ в исходный **III**. При деметилировании **III** при помощи $AlCl_3$ в ксилоле получен 6-(*n*-оксифенил)-тетралон-1 (**XIII**), действием $CH_2N_2$, превращенный в исходный **III**. При деметилировании **I** получен **XIII**. Образующийся при дегидрировании **IV** при помощи серы 1-метокси-6-(*n*-метоксифенил)-нафталин (**XIV**) получен также действием $CH_2N_2$ на **XI**. К 25 *г* KOH в 150 *мл* воды и 700 *мл* эфира при охлаждении льдом прибавляют 68 *г* хлоргидрата β-диметиламино-*n*-метоксипропиофенона, после растворения осадка к эфирному слою приливают 44 *г* $CH_3J$, оставляют на 12 час. при ~ 20° и получают **V**, выход 76%, т. пл. 178—181° (разл.). 6 *г* **V** нагревают при 1 *мм* и 235—240° (баня) и выделяют **VI**, выход 78%, т. кип. 128—131°/1 *мм*, $n^{20}D$ 1,5820. К метанольному р-ру натриевого производного **VII** (из 38 *г* **VII**, 4,5 *г* натрия и 100 *мл* $CH_3OH$) добавляют 74 *г* **V**, перемешивают 4 часа при ~20°, отгоняют $CH_3OH$ в вакууме, остаток обрабатывают 100 *мл* воды, экстрагируют $CHCl_3$ и получают **VIII**, выход 57 *г*, $n^{20}D$ 1,5630. К р-ру 0,05 *г* Na в 3 *мл* $CH_3OH$ прибавляют при охлаждении 2,7 *г* **VII**, приливают р-р 2,1 *г* **VI** в 3 *мл* эфира, через 0,5 часа при ~ 20° обрабатывают 10 *мл* HCl (1 : 5), экстрагируют эфиром и получают **VIII**, выход 4,2 *г*, $n^{20}D$ 1,5632. Смесь 57 *г* **VIII**, 20 *г* KOH в 100 *мл* воды и 300 *мл* $CH_3OH$ кипятят 3 часа, прибавляют конц. HCl до кислой р-ции на конго, кипятят 10 мин., упаривают до ⅓ объема и экстрагируют $CHCl_3$. К выделенному маслу (34 *г*, т. кип. 230—240°/1 *мм*) прили-

вают эфир и получают I, выход 4,7 *г*, т. пл. 106—107° (из бзл.-гептана); 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 224—226° (разл.). К маточному р-ру от I приливают р-р 6 *г* KOH в 50 *мл* воды и 280 *мл* $CH_3OH$, кипятят 4 часа и после описанной выше обработки выделяют масло (20 *г*, т. кип. 225—240°/1 *мм*), из которого при добавлении эфира получают III, выход 4,5 *г*, т. пл. 126—127° (из водн. $CH_3OH$); ДНФГ, т. пл. 228—231° (разл.). Из маточного р-ра III выделяют 6 *г* кристаллов, при хроматографировании которых на $Al_2O_3$ в эфире получают I, выход 2 *г*. Смесь 0,5 *г* I и 0,15 *г* серы нагревают 0,5 часа при 200—210°, хроматографируют на $Al_2O_3$ в эфире и выделяют III, выход 50%. Смесь 0,9 *г* III и 0,9 *г* 10%-ного Pd/C нагревают 20 мин. при 250—260°, по охлаждении экстрагируют горячим 5%-ным NaOH, фильтруют, подкисляют разб. HCl и получают XI, выход 27%, т. пл. 156—157° (из водн. $CH_3OH$). При гидрировании 2,5 *г* I в $CH_3OH$ в присутствии $Pd/CaCO_3$ поглощаются 2 моля водорода и образуется II, выход 60%, т. кип. 210—215°/1 *мм*, $n^{20}D$ 1,5802; ДНФГ, т. пл. 198—200° (разл.). При гидрировании в аналогичных условиях из III получают XII, выход 40%, т. пл. 95—97° (из бзл.-гептана). Смесь 0,4 *г* XII и 0,4 *г* $CrO_3$ в 20 *мл* лед. $CH_3COOH$ выдерживают сутки при ~ 20°, приливают 2 *мл* $CH_3OH$, отгоняют р-рители в вакууме, остаток обрабатывают 10 *мл* воды, экстрагируют $CHCl_3$ и после хроматографирования продукта на $Al_2O_3$ в эфире получают III, выход 35%. Смесь 1 *г* III и 2 *г* $AlCl_3$ в 10 *мл* ксилола кипятят 5 мин., обрабатывают льдом и HCl (1 : 1), растворяют выпадающий XIII в горячем 5%-ном р-ре NaOH, фильтруют, вновь высаживают HCl и выделяют XIII, выход 43%, т. пл. 214—215° (из водн. $CH_3OH$). Р-р 0,2 *г* XIII в 10 *мл* $CH_3OH$ обрабатывают избытком эфирного р-ра $CH_2N_2$, через 8 час. при ~20° отгоняют р-рители в вакууме и выделяют III, выход 71%. Смесь 1 *г* I и 2 *г* $AlCl_3$ в 10 *мл* ксилола кипятят 5 мин. и после обычной обработки получают XIII, выход 0,09 *г*. К 0,2 *г* XI приливают избыток эфирного р-ра $CH_2N_2$, через 5 час. при ~20° отгоняют эфир и выделяют XIV, выход 57%, т. пл. 105—106° (из гептана); пикрат, т. пл. 95—96° (из сп.). К р-ру X (из 0,7 *г* Mg, 6 *г* *n*-броманизола и 20 *мл* эфира) добавляют р-р 3,6 *г* IX в 15 *мл* $C_6H_6$, кипятят 1,5 часа, выдерживают сутки при 20°, разлагают HCl (1 : 1), выделенное масло (2,5 *г*, т. кип. 200—215°/1 *мм*) обрабатывают 80%-ной $CH_3COOH$ и получают IV, выход 23%. Смесь 0,6 *г* IV и 0,2 *г* серы нагревают 20 мин. при 220—225°, охлаждают, экстрагируют кипящей смесью бензола и гептана в присутствии $Al_2O_3$ и получают XIV, выход 67%.

М. Бурмистрова

**34512. 3-метилхолестанолы и их производные. Бартон, Кампушневиш, Куксон** (The 3-methylcholestanols and their derivatives. Barton D. H. R., Campos-Neves A. da S., Cookson R. C.), J. Chem. Soc., 1956, Sept., 3500—3506 (англ.)

В то время как в ациклич. ряду карбониевый механизм мало стереоспецифичен, р-ция 3α-метилхолестанола-3β (I) и 3β-метилхолестанола-3α (II), 3-метил-$\Delta^2$-холестена (III) и 3-метиленхолестана (IV) с HCl приводит к одному и тому же 3β-хлор-3α-метилхолестану (V). Полупериод этой р-ции составляет: для II 30 мин., для I 4 часа, для III 13 мин. Поскольку V не подвергается сольволизу в 90%-ном водн. диоксане при 20° в течение нескольких дней, избирательное образование V рассматривается как результат действия кинетич., а не термодинамич. факторов. Экваториальное положение Cl в V подтверждено ИК-спектром (ν 782 $см^{-1}$) и образованием IV при обработке V коллидином. I и II получают р-цией холестанона-3 (VI) с $CH_3MgJ$. Конфигурации I и II установлены сравнением ИК-частот OH-групп (940 и 893 $см^{-1}$ соответственно, α-гидроксилу соответствует меньшая частота) и образованием II при восстановлении посредством $LiAlH_4$ 2α,3α-оксидо-3β-метилхолестана (VII) (получен окислением III надфталевой к-той). Дегидратация I или II в $CH_3COOH$ в присутствии $HClO_4$ приводит к III, строение которого доказано окислением до секохолестандиовой-2,3 к-ты (VIII). При присоединении $Br_2$ III дает в основном 2β,3α-дибром-3β-метилхолестан (IX) (диаксиальное присоединение) наряду с небольшим кол-вом 2α,3β-дибром-3α-метилхолестана (X), конфигурации которых подтверждены смещением полос в ИК-спектрах (537 и 547 $см^{-1}$ для IX; 752 и 804 $см^{-1}$ для X; аксиальным Cl соответствует меньшая частота) и сравнением оптич. вращения IX, X и соответствующих 2,3-дибромхолестанов. В кипящем $CHCl_3$ IX переходит в X. При дегидратации с $POCl_3$ в пиридине II превращается в III, в то время как I дает смесь олефинов, в которой преобладает IV, полученный также в чистом виде из VI с помощью р-ции Виттига. Бромирование IV приводит к смеси 3α-бром-3β-бромметилхолестана (XI) (преобладает) и 3β-бром-3α-бромметилхолестана (XII). При гидроксилировании с $OsO_4$ и последующем окислении посредством $(CH_3COO)_4Pb$ IV переходит в VI. Присоединение HBr к I, II или III протекает аналогично присоединению HCl и приводит к 3β-бром-3α-метилхолестану (XIII). Р-р 5,2 *г* VI в 50 *мл* эфира добавляют (30 мин.) к эфирн. р-ру $CH_3MgJ$ (из 4,8 *г* $CH_3J$ и 1,02 *г* Mg), смесь кипятят 2 часа, продукт хроматографируют на $Al_2O_3$. Смесью петр. эфир-$C_6H_6$ (3 : 1), бензолом и смесью $C_6H_6$-эфир (9 : 1) вымывают II, выход 2,9 *г*, т. пл. 126—127° (из этилацетата-$CH_3OH$), $[\alpha]D$ +28° (*c* 1,68); *n*-нитробензоат, т. пл. 159—160° (из этилацетата-$CH_3OH$), $[\alpha]D$ +20° (*c* 1,3). Смесью $C_6H_6$-эфир (1 : 1) и эфиром вымывают I, выход 2,19 *г*, т. пл. 147—149° (из $CH_3COOH$), $[\alpha]D$ +34° (*c* 1,24); *n*-нитробензоат, т. пл. 194° (из $CH_3COOH$), $[\alpha]D$ +30° (*c* 1,75). 40 *мг* I или II, 2 *мл* $CH_3COOH$ и 2 капли 70%-ной $HClO_4$ нагревают 30 мин. при 100°; фильтрованием продукта р-ции (в петр. эф.) через $Al_2O_3$ выделяют III, т. пл. 82—83° (из петр. эф.), $[\alpha]D$ +74° (*c* 1,3 *г*). 233 *мг* III и 210 *мг* $OsO_4$ в 20 *мл* диоксана выдерживают 3 дня в темноте при 20°, продукт окисляют 740 *мг* $(CH_3COO)_4Pb$ (1 день), продукт окисления растворяют в диоксане и перемешивают (5 час., 20°) с водн. р-ром NaOBr. Кислый продукт р-ции представляет собой VIII, выход 34 *мг*, т. пл. 196—198°, $[\alpha]D$ +35° (*c* 0,95). 412 *мг* III в 20 *мл* $CCl_4$ титруют 15%-ным р-ром $Br_2$ в $CCl_4$, продукт р-ции хроматографируют (в петр. эф.) на $Al_2O_3$. Петр. эфиром вымывают IX, выход 440 *мг*, т. пл. 106—108° (разл., из этилацетата-$CH_3OH$), $[\alpha]D$ +89° (*c* 1,23), и затем X, т. пл. 160—162° (из этилацетата-$CH_3OH$), $[\alpha]D$ −15° (*c* 0,82). Смесь 500 *г* III и 3 молей надфталевой к-ты в эфире выдерживают 12 час., фильтрованием продукта р-ции (в петр. эф.) через силикагель выделяют VII, т. пл. 133—135° (из сп.), $[\alpha]D$ +47° (*c* 1,17). Восстановление VII (1,4 *г*) $LiAlH_4$ (2,8 *г*) в эфире (кипячение 40 час.) приводит к II. Смесь 2,77 *г* $(C_6H_5)_3P \cdot CH_3Br$ и 651 *мг* $C_6H_5Li$ в 46 *мл* эфира встряхивают 3 часа, добавляют 3 *г* VI и кипятят 12 час. Смесь промывают водой, эфир отгоняют в вакууме, остаток кипятят с избытком $LiAlH_4$ в эфире, продукт р-ции хроматографируют (в петр. эф.) на $Al_2O_3$. Петр. эфиром вымывают IV, выход 1,6 *г*, т. пл. 65—66° (из этилацетата-$CH_3OH$), $[\alpha]D$ +23° (*c* 2,16; в $CCl_4$). 89,5 *мг* IV в $CCl_4$, содержащем 1 каплю пиридина, титруют р-ром $Br_2$ в $CCl_4$, продукт хроматографируют (в петр. эф.) на силикагеле. Петр. эфиром вымывают XI, выход 91,7 *мг*, т. пл. 116—118° (из этилацетата), $[\alpha]D$ +38° (*c* 1,65), и затем XII, выход 16,6 *мг*, т. пл. 124—126° (из этилацетата), $[\alpha]D$ +23° (*c* 1,14). Смесь 162 *мг* IV и 139 *мг*

$OsO_4$ в диоксане выдерживают 48 час. при 20°; выделяют гликоль $C_{28}H_{50}O_2$ (**XIV**), т. пл. 208—209° (из сп.), [α]*D* +29° (*c* 0,71). Р-р **XIV** в спиртовом диоксане обрабатывают 308 *мг* $HJO_4$ в 5 *мл* воды (16 час.), фильтрованием продукта (в $C_6H_6$) через $Al_2O_3$ выделяют **VI**, выход 80%. 1,2 *г* метилового эфира холестанкарбоновой-3 к-ты восстанавливают $LiAlH_4$ в эфире (кипячение 6 час.) до 3β-оксиметилхолестана, т. пл. 151—152° (из этилацетата-$CH_3OH$), [α]*D* +28° (*c* 1,28); *n*-толуолсульфонат (**XV**), т. пл. 113—114° (из хлф.-$CH_3OH$), [α]*D* +22° (*c* 1,02). 496 *мг* **XV** восстанавливают $LiAlH_4$ в эфире (кипячение 72 часа) до 3β-метилхолестана (**XVI**), т. пл. 105—106° (из хлф.-$CH_3OH$), [α]*D* +28° (*c* 1,76), идентичного с препаратом, полученным гидрированием **III** с Pt в среде этилацетат-$CH_3COOH$ (1 : 1). Р-р 140 *мг* **V** в 30 *мл* эфира добавляют (—60°, 10 мин.) к р-ру 150 *мг* Li в жидком $NH_3$, смесь перемешивают 5 час. и выделяют **XVI**, выход 100 *мг*. Аналогично получают **XVI** из **XIII**. Р-р 102 *мг* **V** в эфире-$CH_3COOH$ (1 : 1) кипятят 18 час. с избытком Zn-пыли. Хроматографированием продукта р-ции (в петр. эф.) на силикагеле выделяют **XVI**, выход 26 *мг*, и 66 *мг* неизмененного **V**. Смесь 240 *мг* **II**, 25 *мл* пиридина и 290 *мл* $POCl_3$ выдерживают 24 часа при 20°; получают **III**, выход 200 *мг*. В тех же условиях **I** дает смесь (**XVII**), которую не удается разделить хроматографированием на силикагеле. 1,4 *г* **XVII** бромируют в $CCl_4$, продукт р-ции хроматографируют (в петр. эф.) на силикагеле. Петр. эфиром вымывают 1,2 *г* **XI** и затем 260 *мг* **XII**. Окислением 400 *мг* **XVII** (как **IV**) получают **VI**, выход 192 *мг*. 250 *мг* **III** обрабатывают р-ром HCl (газа) в диоксане (20°, 8 дней; 0°, 3 дня). Выпадает **V**, выход 76%, т. пл. 154—156° (из петр. эф.), [α]*D* +32° (*c* 0,92). В тех же условиях **IV**, **II** и **I** дают **V** с выходом 70, 76 и 70% соответственно. Методом изотопного разделения показано, что истинный выход **V** из **III** составляет 82%. 203 *мг* **III** обрабатывают р-ром HBr (газа) в диоксане (20°, 7 дней); выпадает **XIII**, выход 76%, т. пл. 138—139° (из петр. эф.), [α]*D* +35° (*c* 1,09). Аналогично **II** и **I** дают **XIII** с выходом 73 и 74%. [α]*D* определены в $CHCl_3$, ИК-спектры сняты в $CS_2$.

Л. Бергельсон

**34513. О многоатомных четвертичных аммониевых соединениях. Сообщение IV. Производные дезоксибилиановой кислоты.** Летре, Шольтиссек (Über vielwertige quartäre Ammoniumverbindungen. IV. Mitteilung Derivate der Desoxybiliansäure. Lettré Hans, Scholtissek Christoph), Liebigs Ann. Chem., 1956, **599**, № 1, 38—43 (нем.)

Восстановлением триметилового эфира (**I**) дезоксибилиановой к-ты (**II**, к-та) посредством $LiAlH_4$ получают 3,4-секохолантетрол-3,4,12,24 (**III**). Конфигурация OH-группы у $C_{12}$ в **III** не установлена. 3,24-диметиловый эфир **II** (**IV**) действием $PCl_5$ с последующей обработкой $(CH_3)_2NH$ переводят в 4-диметиламид **IV** (**V**), дающий при восстановлении $LiAlH_4$ диметиламид 3,4-секохолантриол-3,12,24-карбоновой-4 к-ты (**VI**). Р-цией 3,4-ангидрида **II** (**VII**) с $(CH_3)_2NH$ приготовляют 3-диметиламид **II** (**VIII**). Восстановление диметилового эфира **VIII** (**IX**) $LiAlH_4$ приводит к 3,4-секо-3-диметиламинохолантриолу-4,12,24 (**X**).

**II** R = R′ = R″ = COOH
**V** R = R″ = $COOCH_3$, R′ = CON $(CH_3)_2$
**VIII** R = CON $(CH_3)_2$, R′ = R″ = COOH

Действием $PCl_5$ на **VII** с последующей обработкой $(CH_3)_2NH$ синтезируют 3,24-*бис*-диметиламид **II** (**XI**), метиловый эфир (**XII**) которого при восстановлении $LiAlH_4$ дает 3,4-секо-3,24-*бис*-диметиламинохоландиол-4,12 (**XIII**). При испытании на мышах йодметилат **XIII** (**XIV**) вызывает судороги и прекращение дыхания (летальная доза 2,5 *мг/кг*). **XIV** в 10 раз токсичнее **XIII**, однако in vitro **XIII** действует на живые клетки сильнее, чем **XIV**. Кипячение 0,9 *г* **I** (т. пл. 110°) с $LiAlH_4$ в эфире (3 часа) приводит к 0,5 *г* **III**, т. пл. 188° (из воды). 1 *г* **II** кипятят (1 час) с 50 *мл* 5%-ным р-ром $H_2SO_4$ в $CH_3OH$. Выделяют 0,84 *г* **IV**, т. пл. 172—173° (из водн. $CH_3OH$). 0,9 *г* **IV** обрабатывают (0°, 20 мин.) $PCl_5$ в эфире, а затем $(CH_3)_2NH$ (1 час, 20°). Получают 0,8 *г* **V**, т. пл. 154°. Восстановлением 0,6 *г* **IV** $LiAlH_4$ в эфире (20°, 3 часа) синтезируют **VI**, выход колич., т. пл. 177° (из водн. $CH_3OH$). Кипячение 1 *г* **II** с $(CH_3CO)_2O$ (1 час) приводит к **VII**, т. пл. 230—233° (разл., из бзл.-петр. эф.), который при р-ции с $(CH_3)_2NH$ дает 0,62 *г* **VIII**, т. пл. 251° (из водн. $CH_3OH$). **VIII** обрабатывают $CH_2N_2$, продукт хроматографируют на $Al_2O_3$. Эфиром извлекают **IX**, т. пл. 121—122° (из водн. $CH_3OH$). Кипячением 0,2 *г* **IX** с $LiAlH_4$ в диоксане-эфире (6 час.) получают **X**, выход 40%, т. пл. 189—190° (из водн. $CH_3OH$); йодметилат **X**, т. пл. 224° (из $CH_3OH$-ацетона). 12 *г* **II** кипятят 3 часа с $(CH_3CO)_2O$, продукт встряхивают с $PCl_5$ в $C_6H_6$ и обрабатывают (20°, 1 час) $(CH_3)_2NH$. Выделяют 7,7 *г* **XI**, т. пл. 254—255° (из водн. $CH_3OH$). Кипячением 7,8 *г* **XII** (т. пл. 133°) с $LiAlH_4$ в диоксане-эфире приготовляют 6 *г* дихлоргидрата **XIII**, т. пл. 274—276° (разл., из $CH_3OH$-ацетона, содержащего HCl (газ)), который переводят в **XIV**, т. пл. 270—272° (разл., из $CH_3OH$-ацетона). Сообщение III см. РЖХим, 1957, 19320.

Г. Сегаль

**34514. О многоосновных четвертичных аммониевых соединениях. Сообщение V. Некоторые производные билиановых кислот.** Летре, Шольтиссек (Über vielwertige quartäre Ammoniumverbindungen. V. Mitteilung. Einige Gallensäure-Derivate. Lettré Hans, Scholtissek Christoph), Liebigs Ann. Chem., 1956, **600**, № 1, 60—67 (нем.)

Исходя из дезоксибилиановой (**I**) и билиановой (**II**) к-т получено несколько третичных аминов, из которых трихлоргидрат 3,4-секо-3,4,24-тридиметиламинохолестанола-12 (**III**) и дихлоргидрат 3,4-секо-3,24-*бис*-диметиламинохолантриола-4,7,12 (**IV**) действуют на клетки культуры тканей так же, как 3,4-секо-3,24-*бис*-диметиламинохоландиол-4,12 (см. пред. реф.). При восстановлении 4-диметиламида 3,24-диметилового эфира **I** $LiAlH_4$ в тетрагидрофуране получают 3,4-секо-диметиламинохолантриол-3,12,24 (**V**) и 3,4-секохолантетрол-3,4,12,24 (**VI**). Ангидрид **I** при обработке избытком $PCl_5$ дает трихлорангидрид, который превращают в 3,4,24-тридиметиламид **I** (**VII**). При аналогичном пути синтеза соответствующего триамида **II** не получают. **VII** восстанавливают $LiAlH_4$ в **III**. Ангидрид **II** с $NH(CH_3)_2$ дает 3-диметиламид **II**, который при восстановлении $LiAlH_4$ превращают в 3,4-секо-3-диметиламинохолантетрол-4,7,12,24 (**VIII**). Из ангидрида **II** при действии $SOCl_2$ получают 24-хлорангидрид, который с $NH(CH_3)_2$ дает 3,24-*бис*-диметиламид (**IX**). Последний восстанавливают $LiAlH_4$ в **IV**. Из оснований **III**, **IV**, **V** и **VIII** и $CH_3J$ получают четвертичные соли. 3,24-диметиловый эфир **II** превращают в 4-хлорангидрид и 4-диметиламид 3,24-диметилового эфира **II** (**X**). Последний при восстановлении $LiAlH_4$ не дает амина. При восстановлении триметилового эфира **II** $LiAlH_4$ получают 3,4-секохоланпентол-3,4,7,12,24 (**XI**). Аналогично из триметиловых эфиров изобилиановой и изодезоксибилиановой к-т получают 2,3-секохоланпентол-2,3,7,12,24 (**XII**) и 2,3-секохолантетрол-2,3,12,24 (**XIII**). Восстанавливают 800 *мг* **VII** 10 час. кипячением в 150 *мл* безводн. тетрагидрофурана с избытком $LiAlH_4$ и оставляют на 12 час. при 20°. Получают 700 *мг* **III**, т. разл. 278—279°

(из ацетона); трийодметилат, т. разл. 313° (из $CH_2OH$-воды). Аналогично получают **IV**, выход 70%, т. разл. моногидрата 248—251°: дийодметилат, т. разб. 275° (из $CH_3OH$-ацетона); **V**, выход 45%, т. пл. 167° (из $CH_3OH$-воды); йодметилат, т. пл. 256—258° (из $CH_3$-OH-ацетона) и **VI**, выход 50%, **XI**, т. пл. 170—172°; **XII**, выход 50%, т. пл. моногидрата 196° (из $CH_3OH$-воды); **XIII**, т. пл. 181°. 400 *мг* диметиламида **II** восстанавливают $LiAlH_4$ в эфире 8 час., получают 150 *мг* **VIII**, т. пл. 178—179° (из $CH_3OH$-воды). Йодметилат, т. разл. 250—252° (из $CH_3OH$-ацетона). Окисляют 25 *г* холевой к-ты 180 *мл* 70%-ной $HNO_3$ 14 час. при 0°, разбавляют и обрабатывают $Ba(OH)_2$, из осадка выделяют изобилиановую к-ту, а из фильтрата 4,1 *г* **II**. Кипятят 2,7 *г* **I** с 100 *мл* $(CH_3CO)_2O$ 1 час, продукт р-ции оставляют на 2 дня с избытком $PCl_5$ в $C_6H_6$ и к полученному хлорангидриду добавляют р-р $(CH_3)_2NH$ в эфире, получают 2 *г* **VII**, т. пл. 124—125° (из $CH_3OH$-воды) и 100 *мг* 3,24-диамида **I**. Из 1 *г* диметилового эфира **II** (этерификация с $CH_3OH$ и с $H_2SO_4$), т. пл. 194—195° (из водн. $CH_3OH$) после обработки $PCl_5$, а затем $(CH_3)_2NH$ получают 800 *мг* **X**, т. пл. 201—201,5° (хроматографирование на $Al_2O_3$ в $CCl_4$, вымывание этилацетатом). Из 1 *г* **II** ($(CH_3CO)_2O$, $(CH_3)_2N$) получают 0,55 *г* 3-диметиламида **II**, т. пл. 261—263° ($CH_3OH$-вода); 4,24-диметиловый эфир, т. пл. 153—154° (из $CH_3OH$-воды). Из **II** последовательным действием $(CH_3CO)_2O$, $SOCl_2$, $(CH_3)_2NH$ получают **IX**, т. разл. 278—280° (из $CH_3OH$), 4-метиловый эфир, т. пл. 181°. Н. Швецов

**34515. Аналоги стероидных гормонов. Сообщение I. 4,5-эпоксипроизводные. Камерино, Пателли** (Analoghi di ormoni steroidi. Nota I. 4,5-Epossidi. Camerino B., Patelli B.), Farmaco. Ed. scient., 1956, **11**, № 7, 579—585 (итал.; рез. англ.)

Окислением соответствующих 3-кето-$\Delta^4$-стероидов посредством $H_2O_2$ в щел. среде получены смеси 4α,5- и 4β,5-эпокси-3-кетостероидов (даны исходное в-во, окиси, выход в %, т. пл. °C, [α]*D*): тестостерон, 4β.5-эпоксиэтиохоланол 17β-он-3, 55,156—157, + 145°, 42,5-эпоксиандростанол-17β-он-3, 19, 147—148,—33°, адреностерон, 42,5-эпоксиандространтрион-3,11,17 (**I**), 20 (на ацетат кортизона), 275—279, +70°; прогестерон (**II**), 4β,5-эпоксипрегнандион-3,20 (**III**), 61, 134—135°, +224°, 4α,5-эпоксиаллопрегнандион-3,20 (**IV**), 14, 175—176, +26°; 11α-оксипрогестерон, 4β,5-эпоксипрегнанол-11α-дион-3.20, 53, 153—155, +186°, 4α-5-эпоксиаллопрегнанол-11α-дион-3,20, 10, 167—168, +3°; 11β-оксипрогестерон, 4β,5-эпоксипрегнанол-11β-дион-3,20,45 183—184, +223°, 42,5 эпоксиаллопрегнанол-11β-дион-3,20, 25, 195—198, +32°; 11-кетопрогестерон, 4β,5-эпоксипрегнантрион-3,11,20, 22, 160—163, +246°, 4α,5-эпоксиаллопрегнантрион-3,11,20, 45, 234—235, +56°; дезоксикортикостерон, 4β,5-эпоксипрегнанол-21-дион-3,20, 37, 142—143, +216°, 4α,5-эпоксиаллопрегнанол-21-дион-3,20, 9, 170—172, +13°. Конфигурация полученных окисей определена сравнением их [α]*D* и [*M*]*D* с [α]*D* и [*M*]*D* исходных в-в, $\Delta^4$-холестенона и 4β,5-эпоксикопростанона-3, конфигурация которого известна и который служил эталоном. При кратковременном кипячении ~1 час) 4,5-эпокси-3-кетостероидов с р-ром KJ в $CH_3COOH$ гладко образуются исходные 3-кето-$\Delta^4$-стероиды. К 10 *г* **II** в 660 *мл* $CH_3OH$ при 15° одновременно добавляют 20 *мл* 4 н. NaOH и 34 *мл* 34%-ной $H_2O_2$, оставляют на 2 часа (0°), подкисляют 22 *мл* $CH_3COOH$, выливают в 3 *л* воды, нагревают при 90° 15 мин., через 12 час. (0°) смесь **III** и **IV** разделяют фракционной кристаллизацией из $CH_3OH$. К р-ру 5,9 *г* $\Delta^4$-прегнендиола-3β,20β в 90 *мл* $CHCl_3$ добавляют 168 *мл* р-ра 5,21 *г* мононадфталевой к-ты, через 3 дня (0°) получают после удаления р-рителя 2,5 *г* 4β,5-эпоксипрегнандиола-3β,20β (**V**), т. пл. 237—239° (из сп.). 0,7 *г* **V** окисляют в 7 *мл* пиридина смесью 1,4 *г* $C_2O_3$ и 14 *мл* пиридина (2 часа, 20°), выливают в воду, извлекают $CHCl_3$, выделяют 0,13 *г* **III.** Аналогично **III** и **IV** из ацетата кортизона получают **I**, одновременно образуется 4,5-эпокси-3,11-дикето-17α-оксиэтиохолановая к-та. Л. Яновская

**34516. Аналоги стероидных гормонов. Сообщение. II. 4-окси- и 4-галопроизводные. Камерино, Пателли, Верчеллоне, Меда** (Analoghi di ormoni steroidi. Nota II, 4-Idrossi e 4-alo-derivati. Camerino B., Patelli B., Vercellone A., Meda F.), Farmaco. Ed. scient., 1956, **11**, № 7, 586-597 (итал.; рез. англ.)

При действии разб. р-ра $H_2SO_4$ в $CH_3COOH$ на 4β,5-эпоксипрегнандион-3,20 (**I**), 4β,5-эпоксиэтиохоланол-17β-он-3 (**II**) или 4β,5-эпоксипрегнанол-21-дион-3,20 (**III**) проходит перегруппировка и образуются соответственно $\Delta^4$-прегненол-4-дион-3,20 (**IV**), 17β ацетокси-$\Delta^4$-андростенол-4-он-3 (**V**) и 21-ацетокси-$\Delta^4$-прегненол-4-дион-3,20 (**VI**). Строение **IV—VI** подтверждено: 1) образованием известного $\Delta^4$-холестенол-4-она-3 (**VII**) из 4β-5-эпоксикопростанона-3 (**VIII**) в аналогичных условиях; 2) образованием ацетатов при ацетилировании **IV—VII**; 3) образованием хиноксалиновых производных при конденсации **IV—VII** *о*-фенилендиамином (**IX**); 4) УФ- и ИК-спектрами. ИК-спектры указывают, что полученные 3-кето-$\Delta^4$-4-олы находятся в таутомерном равновесии с 3,4-дикетоформами. При действии на 4β,5-эпокси-3-кетостероиды HCl или HBr образуются промежуточные 3-кето-4α-гало-5β-оксипроизводные, которые в процессе р-ции дегидратируются и переходят в 4-гало-3-кето-$\Delta^4$-стероиды. Так, из **VIII** получен 4-бром-$\Delta^4$-холестенон-3 (**X**); из **I** — 4-хлор- (**XI**) и 4-бромпрогестерон (**XII**). Из **II** — 4-хлортестостерон (**XIII**) и ацетат 4-бромтестостерона (**XIV**); из 4β,5-эпокси-21-ацетоксипрегнандиона-3,20 — ацетат 4-бромдезоксикортикостерона (**XV**); из **III** — 4-хлор-$\Delta^4$-прегненол-21-дион-3,20 (**XVI**). Полученные галопроизводные охарактеризованы УФ- и ИК-спектрами. Смесь 0,7 *г* **VIII** в 50 *мл* метанола и 1,4 *мл* смеси $CH_3COOH$-конц. $H_2SO_4$ (4 : 1), оставляют на 20 час. при ~20°, упаривают в вакууме, получают 0,35 *г* **VII**, который превращают в хиноксалиновое производное, т. пл. 205—207° (из этилацетата), нагреванием (30 мин.) с **IX** при 150°. 0,5 *г* **I** в 3 *мл* лед. $CH_3COOH$ и 0,3 *мл* $H_2SO_4$ оставляют 16 час. при ~ 20°, обрабатывают ледяной водой, извлекают $C_6H_6$, выделяют 0,26 *г* **IV**, т. пл. 233—235° (из метанола), [α]*D* +191 ± 4°; хиноксалиновое производное, т. пл. 268—270° (из этилацетата и диоксана), ацетат (**IV**, $(CH_3CO)_2O$, пиридин, 16 час., ~20°), т. пл. 165—167° [α]*D* + 174°. Аналогично из 1 *г* **II** получают 300 *мг* **V**, т. пл. 194—196° (из $CH_3OH$), [α]*D* +83 ± 4° ацетат, т. пл. 170—172, [α]*D* + 105°; из 1,5 *г* **III** — 0,8 *г* **VI**, т. пл. 248—250°, [α]*D* +177 ± 4°, ацетат, т. пл. 198—200°, [α]*D* +174 ± 4°. 0,5 *г* **VIII** в 5 *мл* лед. $CH_3COOH$ обрабатывают при ~ 20° 1 *мл* насыщ. р-ра HBr в $CH_3COOH$, через 30 мин. выливают в воду, выделяют 0,22 *г* **X**, т. пл. 116—118° (из $CH_3OH$). Аналогично из 0,5 *г* **I** и насыщ. р-ра HCl в $CH_3COOH$ получают 0,4 *г* **XI**, т. пл. 218—220° (из $CH_3OH$); из 0,5 *г* **I** — 0,4 *г* **XII**, т. пл. 165—167° (из ацетона). При восстановлении **XII** в абс. спирте посредством порошка Zn (кипячение 18 час.) образуется прогестерон. Подобно **X** и **XI** получают (в-во, т. пл. °C): **XV**, 178—180; **XIII**, 185—188; **XIV**, 196—197; **XVI**, 186—188. Л. Яновская

**34517. О стероидах. Сообщение 132. О синтезах в ряду альдостерона. I. Полный синтез рацемического альдостерона. Шмидлин, Аннер, Биллетер, Ветштейн** (Über Steroide. 132. Mitteilung. Über Synthesen in der Aldosteron-Reihe. I. Totalsynthese des racemischen Aldosterons. Schmidlin J., Anner G., Billeter J.-R., Wettstein A.), Experientia, 1955, **11**, № 9, 365—368 (нем.; рез. англ.)

Описан полный синтез рацемич. альдостерона (I) *d,l*-$\Delta^8$-4вβ-метил-7-этилендиокси-4аα,10аβ-додекагидрофенантренол-4β-он-1 (II) (РЖХим, 1953, 6522) при обработке $(C_2H_5O)_2CO$ переходит в β-кетоэфир (III), т. пл. 115—116°. Р-цией III с металлийодидом приготовляют 2α-металлильное производное III (IV), т. пл. 99,5—101°. α-Конфигурация метилаллильной группы в IV доказана переводом IV в соответствующий γ-лактон (V), т. пл. 184—185°, следующим путем: восстановлением III $NaBH_4$ синтезируют 1-оксипроизводное III (VI), т. пл. 92—94,5° и 99—101°. Омылением VI получают *d,l*-$\Delta^{8a}$-4вβ-метил-7-этилендиокси-2β-карбокси-2α-метилаллил-4аα,10аβ-додекагидрофенантрендиол-1,4β, дающий легко 2,4-лактон (VII), т. пл. 246—249°. VII при окислении $CrO_3$ при повышенной т-ре переходит в V. Р-цией V с этоксиэтинилмагнийбромидом приготовляют соответствующий 1-ацетиленовый спирт (VIII), т. пл. 138—140° (разл.). Последний с $OsO_4$ гидроксилируется в метилаллильной группировке в гликоль (IX), т. пл. 127—153° (разл.). Селективным гидрированием над $Pd/CaCO_3$ в пиридине IX переводят в этиленовое производное (X), т. пл. 148—151°. Окислением X $HJO_4$ синтезируют 2α-ацетонильное производное (XI), т. пл. 122—124°. Обработкой XI $PBr_3$ или $SO_2Cl_2$ получают α,β-ненасыщ. альдегид (XII), т. пл. 186,5—203° (разл.). Гидрирование XII над Pd/C приводит к соответствующему предельному альдегиду (XIII), т. пл. 193—204,5° (разл.). Циклизацией XIII с помощью $C_6H_5COOH$ и $(C_2H_5)_3N$ в кипящем ксилоле приготовляют 18→11-лактон *d,l*-$\Delta^{5,16}$-3-этилендиоксипрегнандиенон-20-ол-11β-овой-18 к-ты (XIV), т. пл. 241, 5—247° Гидрированием XIV над Pd/C получают 18→11-лактон *d,l*-$\Delta^5$-3-этилендиоксипрегненон-20-ол-11β-овой-18 к-ты (XV), т. пл. 194,5—215°. Последний при гидролизе переходит в рацемич. дикетолактон (XVI), т. пл. 218—220°. Строение XVI подтверждено сравнением его ИК-спектра со спектром оптически активного XVI, полученного из природного альдостерона (см. сообщение 131, РЖХим, 1957, 30787). Конденсация XV (с $(CH_3OCO)_2$ приводит к 21-оксалильному производному XV (XVII), т. пл. 192—196,5° и 198,5—202° (разл.).

III; I; V, VII, VIII; IX, X; XI—XIII; XV—XX; XXI; XXII

I, XVI, XIX, XX, XXII R' = O, $\Delta^4$
III, V, VII—XIII, XV, XVII, XVIII, XXI R' = (этилендиокси), $\Delta^5$

V R = O; VII R = H (OH); VIII R = (OH)(C≡COC$_2$H$_5$); IX R = C≡COC$_2$H$_5$; X R = CH = CHCOC$_2$H$_5$, XI R = (OH)(CH = CHOC$_2$H$_5$); XII R = CHCHO; XIII R = (H)(CH$_2$CHO); XV, XVI R = H; XVII R = COCOOCH$_3$; XVIII, XIX R = CH$_2$OO; XX R = OH

Действием $J_2$ на Na-производное XVII получают 21-йодпроизводное XV, который с $CH_3COOK$ дает ацетат 21-оксипроизводного XV (XVIII), т. пл. 265—268°. Гидролизом XVIII 50%-ной $CH_3COOH$ приготовляют 21-ацетоксипроизводное XVI (XIX), т. пл. 244,5—247°. Омыление XIX приводит к 21-оксипроизводному XVI (XX), т. пл. 233—236° (разл.). Обработкой XX $(CH_2OH)_2$ в присутствии *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ получают 3,20-диэтиленкеталь XX, т. пл. 261—264° (разл.). Последний действием $LiAlH_4$ переводят в 3,20-диэтиленкеталь I (XXI). при гидролизе HCl (к-та) в тетрагидрофуране дает I, т. пл. 154° и 183—185°. При окислении I $HJO_4$ получают лактон (XXII), т. пл. 298—300°. При пробе на удержание Na и выделение K I оказался в 2 раза менее активным, чем *d*-альдостерон (XXIII). Приведены кривые ИК-спектров ($CHCl_3$) I, XIX, XXIII и в-ва № 875 (РЖХим, 1955, 18842). Приведены данные УФ-спектров для III, IV, VI, VIII, XI—XVI, XIX и ИК-спектров для I, III—XVII, XIX—XXII и диэтиленкеталя XX. Г. Сегаль

**34518. О стероидах. Сообщение 133. Получение новых 1-дегидростероидов микробиологическим путем. Микробиологические реакции. Сообщение 7. Фишер, Местр, Ветштейн** (Über Steroide. 133. Mitteilung Herstellung weiterer 1-Dehydro-steroide auf mikrobiologischem Wege. Mikrobiologische Reaktionen. 7. Mitteilung. Vischer E., Meystre Ch., Wettstein A.), Helv. chim. acta, 1955, 38, № 6, 1502—1507 (нем.; рез. англ.)

При инкубации с бактериями рода *Didymella* кортизон (I), 17α-оксикортикостерон (II), 17α-метилтестостерон (III), 17-этинилтестостерон (IV), 11-дегидропрогестерон (V), 21-ацетат 9α-фтор-17α-оксикортикостерона (VI), 21-ацетат 11-дегидро-17α-метилкортикостерона (VII) и 21-ацетат 6-дегидро-11-дезоксикортикостерона (VIII) превращаются в соответствующие 1-дегидропроизводные, строение которых доказано на основании УФ- и ИК-спектров и сравнением разностей молекулярных вращений. Все полученные 1-дегидростероиды оказались при хроматографировании на бумаге более полярными, чем соответствующие 1,2-насыщ. соединения, и при действии NaOH не дают флуоресценции в УФ-свете. В 2 *л* стерилизованного питательного р-ра (2 *г* $NaNO_3$, 1 *г* $KH_2PO_4$, 0,5 *г* $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, 0,5 *г* KCl, 50 *г* глюкозы и 1 *г* дрожжевого экстракта «Дифко» на 1 *л* воды, pH 5) вносят культуру *Didymella lycopersici* Kleb. Смесь выдерживают 24 часа при 27°, добавляют 2 *г* I, через 2 дня мицелий отделяют, фильтрат экстрагируют этилацетатом и экстракт упаривают. При перекристаллизации остатка из ацетона получают 1-дегидрокортизон (IX), т. пл. 226—232° (разл.), 21-триметилацетат (IXa) [$(CH_3)_3CCOCl$, пиридин, $CHCl_3$, 20° 4 часа], т. пл. 274—278° (из ацетона), $[\alpha]^{23}D + 169 \pm 3°$ (*c* 0,815; в хлф.). Аналогично получают: из 1 *г* II-дегидро-17α-оксикортикостерон (X), т. пл. 234—236° (разл.; из ацетона), $[\alpha]^{32}_D + 98 \pm 3°$ (*c* 0,975; в диоксане); 21-триметилацетат (Xa), т. пл. 233—236° (из лед. $CH_3COOH$), $[\alpha]^{26}_D + 103 \pm 3°$ (*c* 1,208; в хлф.); из III — 1-дегидро-17α-метилтестостерон (XI), т. пл. 163—164° (из ацетона-эф.), $[\alpha]^{20}_D \pm 0°$ (*c* 1,150; в хлф.): из IV — 1-дегидротинилтестостерон (XII) т. пл. 228—233° (с возгонкой; из ацетона-эф.), $[\alpha]$ — 18,5 ± 2° (*c* 1,054; в хлф.); из V — 1,11-*бис*-дегидропрогестерон (XIII), т. пл. 166—168°, $[\alpha]^{24}_D + 112 \pm 4°$ (*c* 0,459; в ацетоне); из VI — 1-дегидро-9-фтор-17α-оксикортикостерон (XIV), т. пл. 263—266° (разл.; из ацетона), $[\alpha]^{23}_D + 108 \pm 3°$ (*c* 0,611; в сп.); 21-ацетат (XIVa), т. пл. 244—246° (разл.), $[\alpha]^{23}_D + 108 \pm 3°$ (*c* 0,735; в диоксане); из VII — 1,11-*бис*-дегидро-17α-метилкортикостерон (XV), т. пл. 183—186°, $[\alpha]_D + 120 \pm 3°$ (*c* 0,948; в абс. сп.); из VIII — 1,6-*бис*-дегидро-11-дезоксикортикостерон, 21-ацетат (XVI), т. пл. 158—162° (из ацетона-(*изо*-$C_3H_7)_2O$) $[\alpha]_D + 123 \pm 3°$ (*c* 0,561; в сп.). Приведены данные УФ-

и ИК-спектров для **IXa**, **X**, **Xa**, **XI — XIV**, **XIVa**, **XV** и **XVI**. Л. Бергельсон

**34519. Индольные алкалоиды, исключая гармин и стрихнин. С а к с т о н** (The indole alkaloids excluding harmine and strychnine. S a x t o n J. E.), Quart. Revs London, Chem. Soc., 1956, **10**, № 1, 108—147 (англ.)

Обзор. Библ. более 100 назв.

**34520. Идентификация делькозина и некоторых его производных. Т е й л о р, У о л с, М а р и о н** (The characterization of delcosine and some of its derivatives. T a y l o r W. I., W a l l e s W. E., M a r i o n L e o), Canad. J. Chem., 1954, **32**, № 8, 780—784 (англ.)

Для делькозина (**I**), алкалоида *Delfinum consolida* L. авторы предлагают новую эмпирическую ф-лу $C_{24}H_{39}O_7N$, считая, что **I** — четвертичное основание, содержащее 4 гидроксильных, 3-метоксильных группы и алкильную группу при азоте (вероятно, $N - C_2H_5$, Goodson J. A., J. Chem. Soc., 1945, 245), так что брутто-формула уточняется до $C_{19}H_{21}(NC_2H_5)(OCH_3)_3(OH)_4$, где $C_{(19)}$ — атомы скелета типа аконитовых и дельфиниевых оснований. Показано, что «алкалоид C» Гудзона (см. Goodson J. A.), идентичен **I** (совпадение ИК-спектров, идентичность т-р плавления). Отмечено, что два гидроскила **I** ацетилируются значительно легче остальных. Получены моноацетилделькозин (**II**), диацетилделькозин (**III**), монотрихлорацетилделькозин (**IV**) и дипропионилделькозин (**V**), причем **III** совершенно отличен от «триацетилделькозина» (Marion L., Edwards D. E., J. Amer. Chem. Soc., 1947, **69**, 2010), который на основании новой ф-лы имеет состав **III**, так как ИК-спектры этих изомеров отличны. Доказано с помощью ИК-спектров и совпадением т-р плавления, что «алкалоид B» Гудзона идентичен **II**. Авторы полагают, что алкалоид дельфамин, выделенный Рабинович и Коноваловой (Рабинович М. С., Коновалова Р., Ж. общ. химии, 1942, **12**, 321, 329), идентичен **I**, так как точки плавления оснований, их йодгидратов, битартратов, хлорплатинатов и диацетильных производных весьма близки. ИК-спектры ацетильного производного **I** (т. пл. 159—161°) не обнаруживали полосы поглощения в области колебаний OH-группы; определение активного водорода также дало отрицательные результаты, авторы полагают, что произошла дегидратация, а атом кислорода превратился либо в карбонильный, либо в циклически эфирный. **I** очищали кристаллизацией из диоксана-петр. эф. (1 : 1), т. пл. 203—204°; перхлорат, т. пл. 217—218°; йодгидрат, т. пл. 196—197° (из $CH_3OH$); битартрат, т. пл. 165—166°; йодметилат получить не удалось. **II** получали нагреванием **I** (260 *мг*) с $CH_3COOH$ (3 *мл*) и $CF_3COOH$ (0,1 *мл*) (80—90°, 3 часа), затем добавляли 4 *мл* спирта и подщелачивали р-р 4%-ным $Na_2CO_3$. Массу экстрагировали $CHCl_3$, перегоняли в вакууме, остаток растворяли в эфире (5 *мл*) и высаживали **II** петр. эфиром; осадок сублимировали (182°, $10^{-5}$ *мм* рт. ст.), т. пл. 191—193° (из эф-петр. эф.), $[\alpha]^{28}D + 34°$ (*c* 3,17; в хлф.), p*K* 6,25 (величина pH в середине титрования в 50%-ном метаноле, 0,0333 н. HCl). В смеси с «алкалоидом B» депрессии т-ры плавления не происходило; ИК-спектры обоих оснований (в $CS_2$) совпадают; **II** получали также действием $CH_3COCl$ на **I** ( ~ 20°, 5 мин.). Для получения **IV** нагревали (75°. 4 часа) смесь **I** (191 *мг*), $CCl_3COOH$ (3,2 *г*) и $CF_3COOH$ (0,1 *мл*). Массу обрабатывали подобно предыдущей прописи, исключая сублимацию, т. пл. 172,5—173,5° (из водн. сп.). **III** синтезировали следующим образом: **I** (338 *мг*) растворяли в сухом $C_5H_5N$ и при нагревании добавляли $(CH_3CO)_2O$ (2,0 *мл*). Массу концентрировали под вакуумом, добавляли спирт и воду и подщелачивали 4%-ным $Na_2CO_3$ до pH 9—10 осадок отделяли, а остаток извлекали $CHCl_3$; вытяжку упаривали под вакуумом, и масло растворяли в этаноле, откуда **III** высаживали водой. т. пл. 127—128° (из разб. сп.) (сублимируется без разложения при 140° и $10^{-4}$ *мм* рт. ст.), p*K* 5,33; ИК-спектр содержал две полосы поглощения 3459 и 3392 $см^{-1}$ (две нереакционноспособные OH-группы), сильную полосу 1730 $см^{-1}$ (CO-группа) и полосу 1246 $см^{-1}$ (сложно-эфирная группа). **V** получали нагреванием **I** (186 *мг*) сухого $C_6H_5N$ (4,0 *мл*) и пропионового ангидрида (1,0 *мл*) (100°, 4 часа). Продукт выделяли аналогично предыдущему, т. пл. 119—120° (сублимируется без разложения при 147° и $10^{-5}$ *мм* рт. ст.); ИК-спектр: полосы 3480 и 3418 $см^{-1}$ (OH-группа), 1732 $см^{-1}$ (CO-группа) и 1190 $см^{-1}$ (сложно-эфирная группа). В. Быховский

**34521. Строение ункарина (8,9,10). XI. Алкалоиды видов *Uncaria*. XII. О строении нейтрального вещества, образующегося при разложении ункарина (Изучение алкалоида *Uncaria*). XIII. Строение алкалоида ункарина. К о н д о, Н о д з о э, Т о б и т а** (ウンカリンの構造. 其の 8, 其の 9, 其の 10. 第11 報. カギカヅラのアルカロイド研究. 第12 報. カギカヅラのアルカロイド研究. ウンカリンの分解によつて生ずる中性結晶 $C_{10}H_9NO$の構造に就いて. 第13 報. カギカヅラのアルカロイド研究. 近藤平三郎, 野副利一, 飛田登), 乙卯研究所年報, Ицуу кэнкюсё нэмпо, Annual Rept. ITSUU Lab., 1953, **4**, 33—35 (япон.; рез. англ.); 26—29 (япон.), 80—83 (англ.); 30—33 (япон.); 84—88 (англ.)

*XI*. Изучались методы экстрагирования ункарина (**I**) из *Uncaria Kawakamii* Hayata. В обобщающей таблице приведены: название экстрагированной части растения, р-рители, методы экстракции и процентный выход ункарина.

Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 2, 1077. Seymour Hartman.

*XII*. Образующееся при разложении **I** нейтр в-во (**Ia**) $C_{10}H_9ON$ идентифицировано с 3-(спироциклопропано)-оксиндолом (РЖХим, 1954, 27100) и с нейтр. в-вом, полученным из алкалоида митрафиллина (см. ссылку выше). При метилировании **Ia** нагреванием его Na-соли с $CH_3J$ в $CH_3OH$ в запаянной трубке (10 час. при 100°) получено в-во с т. пл. 168—179,5° и в-во с т. пл. 84° (из этилацетата). Даны кривые УФ- и ИК-спектров **Ia**.

*XIII*. Основываясь на оксиндольной структуре **Ia** и на сравнении ИК-спектров **I** и оксиндола (**II**), авторы считают, что оксиндольная часть молекулы **I** имеет строение (**III**). Получение 3,4-диэтилпиридина при дегидрировании **I** (Ikeda, J. Pharmac. Soc. Japan., 1941, **61**, 150) и сравнительное изучение УФ-спектров **I**, 3-этилоксиндола (**IV**) и 2,6-диметил-3-карбэтокси-5,6-дигидро-1,4-пирана (**V**) приводят к выводу, что пиперидиновая часть **I** построена, как (**VI**) или (**VII**). Действием $CH_3OH$, насыщ. HCl, на **I** (19 час. при ~ 20°) получено в-во (**VIII**), т. пл. 222—224° (из $CH_3OH$), которое, вероятно, представляет собой циклич. ацеталь, образующийся путем присоединения $CH_3OH$ к двойной связи дигидропиранового ядра в **I**. Приведены кривые ИК-спектров **I**, **II**, **VIII** и УФ-спектров **I**, **IV**, **V**, **VIII**. Сообщение X см. Annual Rept. ITSUU Lab., 1951, № 2, 33. Л. Нейман

**34522. Алкалоиды *Rauwolfia beddomei* Hook F. Часть I. Б о с, Т а л а п а т р а, Ч а т т е р д ж и** (The alkaloids of *Rauwolfia belddomei* Hook. F. Past I. B o s e S., T a l a p a t r a S., K., C h a t t e r j e e A.), J. Indian Chem. Soc, 1956, **33**, № 6, 379—384 (англ.)

Корни *R. beddomei* экстрагировали спиртом, содержащим 0,1% $CH_3COOH$. После упаривания получена смолистая смесь экстрактивных в-в. Обработкой 1%-ной $CH_3COOH$ удалены примеси неосновного характера.

Подщелачиванием $NH_4OH$ кислого р-ра в присутствии эфира до pH 8—8,5 отделена некристаллич. часть А. Из эфира и эфирного экстракта маточного р-ра получена смесь в-в, ацетоновый р-р которых хроматографировали на $Al_2O_3$. При вымывании $C_6H_6$ изолирован δ-иохимбин. Часть А сушили и извлекали ацетоном в аппарате Сокслета. Экстракт концентрировали и хроматографировали на $Al_2O_3$; при вымывании $C_6H_6$ получены следы сарпагина. А. Данилова

**34523. Аспидоспермин. Часть II. Уиткоп, Патрик** (Aspidospermine. Part II. Witkop B., Partick J. B.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 22, 5603—5608 (англ.)

Продолжена работа (см. часть I, J. Amer. Chem. Soc., 1948, **70**, 3712) по установлению строения аспидоспермина (**I**, $R' = CH_3CO$, $R'' = CH_3$), в ходе которой доказано положение $CH_3O$-группы у $C_{(7)}$. При расщеплении **I** в присутствии $AlCl_3$ образуется деметиласпидоспермин (**II**, $R' = CH_3CO$, $R'' = H$) получаемый также ацетилированием аспидозина (**III**, $R' = R'' = H$) или гидролизом N,O-диацетиласпидозина (**IV**, $R' = R'' = CH_3CO$), причем УФ-спектр **II** близок УФ-спектру другого N-ацетил-*пери*-оксидигидроиндола (вомицина) и подобно ему прозрачен в области колебаний OH- и NH-групп из-за наличия водородной связи; смещение полосы поглощения CO-группы ($\lambda_{макс}$ 6,12 *мμ*) (в вомицине $\lambda_{макс}$ 6,12 *мμ*) по сравнению с диацетильным соединением **IV** ($\lambda_{макс}$ 6,01 *мμ*), где водородной связи нет и, наконец, ацетилирование **III** и неудача в получении O-ацетиласпидозина (**V**, $R' = H$, $R'' = CH_3CO$) из **IV**, что походит в точности на поведение 8-окси-1,2,3,4-тетрагидрохинолина, приводят авторов к $C_{(7)}$-положению $CH_3O$-группы. Сообщение, что бензоилирование деформилваллезина (идентичного деацетиласпидоспермину) дает кроме ожидаемого бензоилдеацетиласпидоспермина (**VI**, $R' = C_6H_5CO$, $R'' = CH_3$) «нейтральное соединение» (Schlitter E., Rottenberg M., Helv. chim. acta, 1948, **31**, 446), казалось, указывало на расщепление кольца при ацилировании и эзериноподобное положение атомов азота (Polonovsky M., Bull. Soc. chim., 1924, **35**, 1492). Однако оказалось, что «нейтральное соединение» — хлоргидрат **VI**, дающий при восстановлении $LiAlH_4$ тот же бензилдеацетиласпидоспермин (**VII**,

I-X

XI R = $OCH_3$; XII R = H

XIII

$R' = C_6H_5CH_2$, $R'' = CH_3$), что и **VI**. Взаимодействие же деацетиласпидоспермина (**VIII**, $R' = H$, $R'' = CH_3$) с $ClCOOC_2H_5$ приводило к N-карбэтоксидеацетиласпидоспермину (**IX**, $R' = COOC_2H_5$, $R'' = CH_3$) без признаков разложения. В дальнейшем авторы не нашли данных в пользу *пери*-конфигурации N-атомов (увеличение основности при превращении **I** (p*K* = 7,30) в **VIII** (p*K* = 7,36) слишком мало, *пери*-конфигурация не подтверждается никакими р-циями **VIII** и его производного (**X**, $R' = R'' = CH_3$) с $CH_3J$ и $C_2H_5J$. Так называемый «деацетиласпидоспермин бисйодметилат» (Ewins A. I., I. chem. Soc., 1914, **105**, 2738) в действительности есть **X** с двумя четвертичными N-атомами, который при отщеплении HJ дает тот же йодметилат, как и **X** при взаимодействии с $CH_3J$. Выдвинута в качестве рабочей структура (**XI**) для **I**, представляющая неизвестный гидродеоксистрихноспермин (Anet F. A. L., Hughes G. K., Nature, 1950, **166**, 476). Соединение (**XII**, R = H) получали как из спермострихнина, так и из стрихнина восстановлением альдегида Виланда — Гумлиха $NaBH_4$ (Anet F. A. L., «The chemistry of some alkaloids of the indole group», Thesis, Oxford, 1952). Обсуждается и другая структура **I** (**XIII**). Синтезирован N-оксид **I**. Расщепление **VIII** по Бамбергеру: р-р 500 *мг* **VIII** в $C_6H_6$ (16 *мл*) обработали $CH_3COCl$ (0,91 *мл*) и оставили на 24 часа; р-р извлекали 2н. NaOH (30 *мл*) и 2н. HCl (30 *мл*); выход **I** 90 *мг* + 465 *мг* (соответственно из щел. и кислого экстрактов), т. пл. 206—209°. **I** идентифицировали т-рой плавления смешанной пробы и ИК-спектром. Приведены прописи получения хлоргидрата **VI** (по Шоттен — Бауману) ацетилированием **I** $C_6H_5COCl$ и **IX** ацетилированием **I** $ClCOOC_2H_5$. **III** получали кипячением смеси **I** (1 *г*) и HBr (48%-ная, 20 *мл*) в течение 2 час., т. пл. 250—254° (из сп.). Смешанная проба с **III**, полученным из **I** и HJ (к-ты), не давала депрессии т-ры плавления. Получение **IV**. Аспидозин **III** (130 *мг*) растворяли в $C_5H_5N$ и обрабатывали $(CH_3CO)_2O$ (0,5 *мл*); смесь нагревали (10 мин.) и оставляли над $H_2SO_4$. Образующееся масло растворяли в эфире (1,5 *мл*) и извлекали 2 н. HCl, экстракт подщелачивали 2 н. KOH и экстрагировали эфиром, т. пл. 158—158,5° (из лигр.). При нагревании **IV** в метаноле, насыщ. HCl, **V** получен не был. 2 *г* **I** и 10 *г* безводн. $AlCl_3$ в 60 *мл* $C_6H_5NO_2$ нагревали при перемешивании (140°, 30 мин.); смесь разлагали льдом, разб. HCl и обрабатывали эфиром. Органич. слой извлекали разб. HCl, и соединенную водн. вытяжку подщелачивали твердым $Na_2CO_3$ и 2н. KOH, затем экстрагировали эфиром; остаток (1,037 *г*) превращали в этаноле в перхлорат, т. пл. 156—168°; пикрат, т. пл. 160—163° (из $CH_3OH$); **II** получали также омылением **IV** (приведена методика), оба продукта оказались идентичными. Метилирование перхлората осуществить не удалось (кипячение с $CH_3J$ в $CH_3OH$ в присутствии 2 молей NaH). Получение N-оксида **I**. Смесь **I** (300 *мг*) нагревали (водяная баня) с лед. $CH_3COOH$ (1 *мл*) и 30%-ной $H_2O_2$ (0,4 *мл*) в течение 1,5 часа, затем извлекали $CHCl_3$ и сушили $K_2CO_3$, выход 51%, т. пл. 216—220° (из хлф.-$CCl_4$); по ИК-спектру идентичен N-оксиду, полученному озонированием **I**. После кипячения с 2 н. HCl, подщелачивания, экстракции эфиром N-оксида получили маслянистую фракцию. ИК-спектр которой практически совпадал с УК-спектром **VIII**. В. Быховский

**34524. Синтез рацемического аллококаина и рацемического аллопсевдококаина. Финдли** (The synthesis of racemic allocacaïne and racemic allopseudococaïne. Findlay Stephen P.), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 6, 711 (англ.)

Синтезированы рацемич. аллококаин (**I**) и аллопсевдококаин (**II**). Таким образом завершено получение всех 4 теоретически возможных диастереоизомеров кокаина (**III**). Гидрированием рацемич. 2-карбометокситропинона (**IV**) с Pt (из $PtO_2$) в водн. $CH_3COOH$ получен третий рацемич. метиловый эфир экгонина (**V**), выход 80%, т. пл. 81,5—83,5°; пикрат, т. пл. 204°. При бензоилировании **V** дал **I**, т. пл. 82—84°; пикрат, т. пл. 179°. Гидролиз **V** приводит к смеси двух рацемич. экгонинов: т. пл. 242° (**VI**) и т. пл. 237° (**VII**); хлоргидрат **VI**, т. пл. 213°; хлоргидрат **VII**, т. пл. 231—233° (разл.). Этерификацией **VI** превращен в четвертый рацемич. метиловый

**II**, **III** R = $CH_3$, R' = $COC_6H_5$ **V**, **VIII** R = $CH_3$, R' = H **VI**, **VII** R = R' = H

I,V,VII R'O; III,VI,VIII R'O; COOR

эфир экгонина (**VIII**), т. пл. 80°; пикрат, т. пл. 136°. Бензоилированием **VIII** получен **II**, т. пл. 98°; пикрат, т. пл. 162°. **V** и **VII** имеют β-конфигурацию гидроксила у $C_{(3)}$, по характеру р-ции с $CH_3J$ **VII** сходен с метиловым эфиром экгонина, что указывает (ср. РЖХим, 1956, 39701) на β-конфигурацию 2-карбометоксигруппы

в II. Показано, что окислением метилового эфира *d*-псевдоэкгонина $CrO_3$-$H_2SO_4$ в ацетоне может быть получена оптически активная форма IV, что является путем к синтезу всех 8 оптически активных стереоизомеров III. Л. Нейман

**34525. Структура флавотебаона. Мейнуолд, Уайли** (The structure of flavothebaone. Meinwald J., Wiley G. A.), Chemistry and Industry, 1956, № 36, 957—958 (англ.)

Флавотебаон (I) получен Шёпфом (Ann. Chem., 1938, 536, 216) при кислотной обработке тебаингидрохинона (II). Исходя из теоретич. предпосылок этой р-ции, авторы приходят к ф-ле I и отвергают ф-лу Бентли (Bentley K. W., The Chemistry of the Morphine Alkaloids, 1954, Oxford). Подтверждением является перегруппировка дигидротебаингидрохинона в дигидрофлавотебаон, образующийся также при гидрировании I; отсюда следует, что в процессе превращения II → I не затрагивается изолированная двойная связь. Это исключает ф-лу Бентли для I. Л. Шахновский

**34526. Исследование диметилксантина. Сообщение II. Ацетонильные производные 1,3-диметилксантина. Серки, Бики** (Ricerche sulle dimetil-xantine. Nota II. Acetonil derivati della 1-3 dimetil-xantina. Serchi G., Bichi G.), Farmaco. Ed. scient., 1956, 11, № 6, 501—505 (итал.; рез. англ.)

В продолжение прошлой работы (см. Сообщение I, РЖХим, 1956, 61662) получены 7-ацетонилтеофиллин (I), 7-ацетонил-8-бромтеофиллин (II), 7-ацетонил-8-нитротеофиллин (III) и 7-ацетонил-8-хлортеофиллин (IV). К р-ру 20 *г* теофиллина в 250 *мл* воды + 9,3 *г* $NaHCO_3$ прибавляют медленно 9,5 *г* хлорацетона, кипятят 6 час., упаривают наполовину, получают моногидрат I, выход 65%, т. пл. 158° (из сп.); оксим, т. пл. 210—212° (из сп.); фенилгидразон, т. пл. 205° (из сп.); *n*-нитрофенилгидразон, т. пл. 265° (из сп.); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 215° (из сп.); семикарбазон, т. пл. 260° (из сп.). Аналогично I получают II, выход 51%, т. пл. 208° (из сп.); фенилгидразон, выход 81%, т. пл. 214—215° (из сп.); семикарбазон, т. разл. 280° (из сп.); III, выход 56%, т. пл. 138° (из сп.); фенилгидразон, т. пл. 95° (из сп.); семикарбазон, т. пл. 250° (из сп.); IV, выход 51%, т. пл. 184—186° (из сп.); фенилгидразон, т. пл. 197—198° (из сп.); семикарбазон, т. пл. 238—239° (из сп.). Л. Я.

**34527. Химия каротиноидов и β-каротина. Доклад на совещании по технологии и применению витамина А и каротина, 11—13 апреля 1955 г. Самохвалов Г. И.** В сб.: Технол. и применение витамина А и каротина, М., 1956, 9—15

Краткое изложение работ школы Н. А. Преображенского по синтезу витамина А из β-ионона. Конденсацией последнего с $CH_2ClCOOCH_3$ получен «альдегид $C_{14}$» [2-метил-4(2,6,6-триметилциклогексен-1-ил)-бутен-2-иль-1]. Взаимодействием этого альдегида со спиртом строения $HC{\equiv}CC(CH_3)=CHCH_2OH$ (полученным из метилвинилкетона и ацетилена) синтезирован соответствующий диенинол, частичное гидрирование которого с последующей дегидратацией привело к витамину А. Разработаны условия проведения отдельных стадий процесса. В ряде случаев достигнуто значительное смягчение условий р-ции по сравнению с описанными в литературе. В. Шпанов

**34528. О получении тиаминтрифосфорной кислоты (ТТР). Барто** (Sur la préparation de l'acide thiamine-triphosphorique (TTP). Bartos J.), Bull. Soc. chim. biol., 1956, 38, 2—3, 429—439 (франц.)

Дана сводка ряда работ, касающихся тиаминтрифосфорной к-ты (I). Подтверждено, что I дает эффект кокарбоксилазы (II); по-видимому, в дрожжах содержатся 2 различных апофермента, один из которых сочетается с I, другой — с II. Получены производные тиаминортофосфорной к-ты (III): дипикрат, выход 93%, т. пл. 190—191° (из водн. сп.), и монопикрат (IV), выход 88—97%, т. пл. 238—240° (из сп.). Из IV и пирофосфорной к-ты образуется пирофосфат III, выход 22%, гигроскопичен, т. пл. 195—200°, не идентичный с I и гидролизующийся медленнее, чем I. Приготовлены производные тиамина: дипикрат, выход 92%, т. пл. 218—219° (из ацетона + сп.), и фосфат, выход 81%, т. пл. 141—142° (из ацетона). Р-ры I не дают р-ции на пирофосфат-ион. В. Девятнин

**34529. Выделение чистого аскорбигена. Предварительное сообщение. Прохазка, Шанда, Шорм** (Isolace čistého askorbigenu. Předběžné sdělení. Procházka Z., Šanda V., Šorm F.), Chem. listy. 1956, 50, № 1, 167—168 (чеш.); Сб. чехосл. хим. работ, 1957, 22, № 1, 333—335

Описано получение аскорбигена (I) — небелкового, растворимого в воде и невосстанавливающего соединения, в состав которого входит аскорбиновая к-та (II) в связанной форме. Для получения чистого I из концентрата I (содержащего до 20% связанной II) лучше всего оправдали себя хроматография на бумаге, противоточное распределение (по Крейгу) и фракционированное осаждение. При помощи этих 3 методов получен I $C_{17}H_{17-19}O_7N$, обладающий одними и теми же свойствами: т. пл. 86—89°, аморфный порошок. Коэфф. распределения в системе этилацетат — вода 2,6; в системе эфир — вода 0,21. Продукт присоединения пикриновой к-ты (из сп.) $C_{17}H_{17-19}O_7N \cdot C_6H_3O_7N_3 \cdot H_2O$. На основании спектров и цветных р-ций можно предполагать, что I содержит индольное ядро, замещ. только в положении 3, и что боковая цепь в положении 3 индольного ядра содержит 3 атома углерода. Эти данные подтверждены выделением β-индолилуксусной к-ты и β-индол-3-карбоновой к-ты из щел. гидролизата I, а после восстановления I $LiAlH_4$ открытым путем хроматографирования на бумаге 3-β-индолилмолочная к-та и 3-β-индолилпропан-1,2-диол. Авторы предлагают для I парц. структурную ф-лу (Ia), где $C_6H_9O_5$ — остаток аскорбиновой к-ты. V. Tomášek

**34530. О хлорамфениколе. Сообщение XII и XIII. Соединения, подобные хлорамфениколу: *n*-нитрофенилдиаминопропанолы. Альберти** (Cloranfenicolo-simili: *p*-nitrofenildiaminopropanoli. Nota XII e XIII sul cloranfenicolo. Alberti Carlo Giuseppe), Gazz. chim. ital., 1956, 86, № 4, 240—249 (итал.)

В продолжение прошлых работ (см. сообщение XI, РЖХим, 1956, 43314) получены *трео*-1-*n*-нитрофенил-2-дихлорацетамино-3-(пиперидил-1)-пропанол-1 (I), *трео*-1-*n*-нитрофенил-2-дихлорацетамино-3-фениламинопропанол-1 (II), 1-*n*-нитрофенил-2-дихлорацетамино-3-(морфолинил-4)-пропанол-1 (III) и 1-*n*-нитрофенил-2-дихлорацетамино-3-диэтиламинопропанол-1 (IV). Испытания антибиотич. активности I—IV на стафилококках 209P дали отрицательный результат. Смесь 50 *г* *n*-нитро-α-ацетаминоакрилофенона (V) в 500 *мл* $C_6H_6$ и 21,5 *мл* пиперидина оставляют на 12 час. при ~20°, фильтруют, выпаривают в вакууме, остаток растворяют в 180 *мл* $CH_3OH$ и восстанавливают 2,65 *г* $NaBH_4$ в 20 *мл* $CH_3OH$, через 30 мин. добавляют 7 *мл* конц.

HCl, упаривают в вакууме, получают после кристаллизации из спирта 14,1 *г* моногидрата *трео*-1-*п*-нитрофенил-2-ацетамино-3-(пиперидил-1) пропанола-1 (**VI**), т. пл. 115—119° (разл., из сп.); из маточного р-ра выделяют *эритро*-1-*п*-нитрофенил-2-ацетамино-3-(пиперидил-1)-пропанол-1 (**VII**), т. пл 142—143° (из сп.). Омыление 5 *г* **VI** нагреванием 2 часа на водяной бане с 20 *мл* конц. HCl и 20 *мл* воды дало 3,6 *г* *трео*-1-*п*-нитрофенил-2-амино-3-(пиперидил-1)-пропанола-1 (**VIII**), т. пл. 142,5—143° (из сп.). Конфигурация **VI** и **VII** подтверждена обработкой $SOCl_2$ (смешивают при 0°, оставляют на 12 час, нагревают после добавки воды 1,5 часа): **VII** превратился при этом в **VI**, а **VI** не изменился. Омыление 5 *г* **VII** дало 3,7 *г* *эритро*-1-*п*-нитрофенил-2-амино-3-(пиперидил-1)-пропанола-1 (**IX**), т. пл. 136—137° (из сп.). 1 *г* **VIII** кипятят 1 час. с 1 *мл* $CHCl_2COOCH_3$ в 1 *мл* метанола, разбавляют петр. эфиром, получают 1,14 *г* *трео*-1-*п*-нитрофенил-1-дихлорацетокси-2-дихлорацетамино-3-(пиперидил-1)-пропан; моногидрат, т. пл. 183—185° (разл.; из сп.); омыление 0,38 *г* его в 10 *мл* ацетона 7,5 *мл* 0,1 н. NaOH при 0° дало 0,28 *г* моногидрата **I**, т. пл. 94—99° (из дихлорэтана). Аналогично из 1 *г* **IX** получено 1,22 *г* *эритро*-1-*п*-нитрофенил-2-дихлорацетамино-3-(пиперидил-1)-пропанола-1, т. пл. 168—171° (разл.; из сп.). 11,8 *г* **V** нагревают 30 мин. при 50° с р-ром 4,5 *мл* анилина в 125 *мл* $C_6H_6$, на другой день выпаривают досуха, получают 9,6 *г* *п*-нитро-α-ацетамино-β-фениламинопропиофенона (**X**), т. пл. 157—158° (из сп.). 8,3 *г* **X** восстанавливают в метаноле посредством $NaBH_4$, получают 2,7 *г* *трео*-1-*п*-нитрофенил-2-ацетамино-3-фениламинопропанола-1 (**XI**), т. пл. 198—199°. 5 *г* **XI** омыляют кипячением (4 часа) с HCl (1 : 1), получают 3,3 *г* дихлоргидрата *трео*-1-*п*-нитрофенил-2-амино-3-фениламинопропанола-1, т. пл. 247° (разл.; из разб. HCl), из 2,8 *г* которого действием $NH_4OH$ выделяют 1,5 *г* основания (**XII**), т. пл. 117—118° (из этилацетата). Из 2,5 *г* **XII** кипячением с $CHCl_2COOCH_3$ в метаноле получают 3,2 *г* **II**, т. пл. 138—139°, при действии на **II** $SOCl_2$ при 0° образуется 1-*п*-нитрофенил-1-хлор-2-дихлорацетамино-3-фениламинопропан; моногидрат, т. пл. 201—203° (разл.; из сп.). Аналогично **VI** из 0,1 *г* *п*-нитро-α-дихлорацетаминоакрилофенона и морфолина получено 11 *г* *п*-нитро-α-дихлорацетамино-β-(морфолинил-4)-пропиофенона (**XIII**), т. пл. 133° (из сп.). Из 11 *г* **XIII** получено 4.8 *г* **III**, т. пл. 161—162° (из сп.), при действии на **III** $SOCl_2$ образуется *п*-нитрофенил-1-хлор-2-дихлорацетамино-3-(морфолинил-4)-пропан, т. пл. 133—135° (из сп.). Из 23,4 *г* **V** и 10,2 *мл* $(C_2H_5)_2NH$ подобно **VI** получен продукт, который при омылении 6 ч. HCl (1 : 4) дал 3,95 *г* моногидрата дихлоргидрата 1-*п*-нитрофенил-2-амино-3-диэтиламино-пропанола-1, т. пл. 192—198° (из $CH_3OH$); из 2,2 *г* дихлоргидрата выделено действием $NH_4OH$ 1,5 *г* основания (**XIV**), т. пл. 90° (из этилацетата). Дихлорацетилирование **XIV** дало **IV**, т. пл. 140—141° (из $CH_3OH$). 5,88 *г* **V** кипятят с 4,3 *г* *п*-аминобензолсульфонамида в 50 *мл* этилацетата 30 мин., получают 8,08 *г* *п*-нитро-α-ацетамино-β-(*п*-сульфонамидофениламино)-пропиофенона (**XV**), т. пл. 191—192° (из сп.); восстановление 3 *г* **XV** посредством $NaBH_4$ дало 1-*п*-нитрофенил-2-ацетамино-3-(*п*-сульфонамидофениламино)-пропанол-1; 1,15 *г* стереоизомера с т. пл. 224—225° (из сп.) и из маточного р-ра 0,83 *г* стереоизомера с т. пл. 210—211° (из сп.); оба стереоизомера не реагируют с $SOCl_2$ до 50°, при кипячении осмоляются. Из 5 *г* **V** в абс. спирте и 8,5%-ного спирт. $NH_3$ (~20°, 12 час.) получено 5,2 *г* неочищ. *п*-нитро-α-ацетамино-β-аминопропиофенона с т. пл. 137—138° (разл.), при действии на 4,06 *г* этого продукта *п*-ацетаминобензольсульфохлорида в пиридине получено 3,24 *г* неочищ. *п*-нитро-α-ацетаминь-β-(*п*-ацетаминобензсульфониламино)-пропиофенона, т. пл. 146—155°, восстановление которого посредством $NaBH_4$ дало 2,5 *г* аморфного 1-*п*-нитрофенил-2-ацетамино-3-(*п*-ацетаминобензсульфониламино)-пропанола-1, т. пл. 169—173°. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 43315.

Л. Яновская

**34531. Изучение террамицина и родственных ему соединений. II. Синтез декарбокситеррациновой кислоты. Х о р и и, Т а м у р а, К у г и т а, О к у м у р а** (テラマイシン及び關連化合物の研究. 第 2 報. Decarboxyterracinoic acid の合成. 堀井善一, 田村恭光, 釘田博至, 奥村健太郎), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1954, **74**, № 2, 150—153 (япон.; рез. англ.)

Синтезированы 1-кето-3-метил-2-инданилуксусная и 1-кето-5-окси-3-метил-2-инданилуксусная (**I**) к-ты. Установлено, что **I** и сложный метиловый эфир простого метилового эфира **I** идентичны с декарбокситеррациновой к-той (**II**) и сложным эфиром простого эфира **II**, полученными Пастернаком при щел. расщеплении террамицина. Приведен УФ-спектр декарбокситеррациновой к-ты в 95%-ном $C_2H_5OH$. Сообщение I см. РЖХим, 1955, 566.

Г. Челпанова

**34532. Выделение нового антибиотика лонгиспорина и исследование его химической природы. М е н ь ш и к о в Г. Н., Р у б и н ш т е й н М. М.,** Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 7, 2035—2039

Выделен в чистом виде антибиотик лонгиспорин (**I**) из культуральной жидкости с мицелием штамма № 108 *Actinomyces longisporus* и изучена его хим. природа. Омыление 0,5 н. спирт. KOH показало, что **I** содержит 3 сложноэфирных группы. Из гидролизата выделена к-та $C_{10}H_{16}O(OH)—COOH$ (**II**) (2 *экв*), т. пл. 64—65° (из бзл.-петр. эф., 1 : 1). Четвертый атом O **II**, вероятно, связан в группе простого эфира. Отсутствие в **I** активных атомов H позволяет предполагать для него строение (*А*).

```
(C10H16O) — CO — O — (C10H16O)
    |                      |
    O                      CO
    |                      |
    CO—— (C18H26O2] —— O   A
```

**I** оказался весьма активным in vitro, против туберкулезной палочки, но чрезвычайно токсичен. 20 *л* культурального р-ра с мицелием исчерпывающе экстрагируют $CHCl_3$, упаривают под конец в вакууме, получают **I**, выход 1,5 *г*, т. пл. 99—101° (из абс. сп. и петр. эф.), $[\alpha]D + 2{,}62°$ (*c* 5; хлф). Если **I** не кристаллизуется, то его р-р в эфире очищают над $Al_2O_3$.

М. Линькова

**34533. О природе обратимой изомеризации, происходящей в тетрациклиновом ряду. М а к - К о р м и к, Ф о к с, С м и т, Б и т л е р, Р е й к е н т а л, О р и г о н и, М а л л е р, У и н т е р б о т т о м, Д е р ш у к** (On the nature of the reversible isomerizations occurring in the tetracycline family. M c K o r m i c k J. R. D., F o x S i d n e y M., S m i t h L e l a n d L., B i t l e r B a r b a r a A., R e i c h e n t h a l J u l e s, O r i g o n i V i c t o r E., M u l l e r W a l t e r H., W i n t e r b o t t o m R o b e r t, D o e r s c h u k A l b e r t P.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 14, 3547—3548 (англ.)

Дальнейшее исследование изомеризации тетрациклинов (**I**) в кватримицины (**II**) (РЖХим, 1956, 29159) показало, что $CONH_2$-группа **I** способствует изомеризации; изменения происходят у атома $C_{(4)}$ и полученные **II** являются 4-эпитетрациклинами. Так, сольват бензолсульфотетрациклинонитрила с $HCON(CH_3)_2$ (**III**), т. пл. >210° (разл.), $[\alpha]^{25}D - 416°$ (*c* 0,5; в **III**); моногидрат бензолсульфокватримицинонитрила, т. пл. >200° (разл.), $[\alpha]^{25}D - 336°$ (*c* 0,5%; в **III**); хлортетрациклинонитрил. т. пл. >220° (разл.), $[\alpha]^{25}D - 338°$ (*c* 0,5; в **III**), и моногидрат хлоркватримицинонитрила, т. пл. >190° (разл.), $[\alpha]^{25}D - 300°$ (*c* 0,5; в **III**), в раз-

личных условиях не проявляют склонности к изомеризации. Тетрациклин (**IV**) и кватримицин (**V**) в лед. $CH_3COOH$ с ацетатом Zn при 25° через 2,5 часа образуют равновесную систему. Йодметилат **IV**, т. пл. 178—180° (разл.) $[\alpha]^{25}D$ — 198° (*c* 0,5; в 0,03 н. HCl), и йодметилат **V**, т. пл. 161—162° (разл.) $[\alpha]^{25}D$ — 265° (*c* 0,5; в 0,03 н. HCl), устойчивы в 50%-ной $CH_3COOH$ с ацетатом Zn, но в 50%-ной $CH_3COOH$ с Zn образуют идентичное дедиметиламинопроизводное, т. пл. 195° (разл.) $[\alpha]^{25}D$ — 250° (*c* 0,5; в $CH_3OCH_2CH_2OH$). М. Линькова

**34534. О строении грамицидина С. III. Изучение некоторых продуктов гидролиза грамицидина С. Поддубная Н. А., Киселев М. И.,** Ж. общ. химии, 1956, 26, № 5, 1508—1512

При гидролизе грамицидина С (**I**) в автоклаве при 180° и 10 *ат* 1,5%-ной HCl или $H_2SO_4$ (3 часа) или при кипячении **I** в спирте — 10%-ной HCl, 1 : 1 (60 час.) при помощи ионофореза удалось выделить из среднего сосуда пролинфенилаланиновый ангидрид (**II**), т. пл. 212—216,5°, который после гидролиза дает пролин и фенилаланин (хроматографирование). Однако при гидролизе лейцилглицилглицина и аланилглицилглицина, проведенном в этих же условиях, гидролизат дал отрицательную ангидридную р-цию. Таким образом выделение **II** свидетельствует о нативности этого ангидрида в структуре **I**. Сообщение II см. РЖХим, 1955, 7562. М. Линькова

**34535. β-Аминокислоты. Сообщение VII. β-Гомоцистеин. Биркофер, Биркофер** (β-Aminosäuren. VII. Mitteilung. β-homocystein. Birkofer Leonhard, Birkofer Anneliese), Chem. Ber., 1956, **89**, № 5, 1226—1229 (нем.)

Описан синтез β-гомоцистеина (**I**) аминированием метилового эфира γ-бензилмеркаптокротоновой к-ты (**II**) с последующим омылением и удалением $C_6H_5CH_2$-группы Na в жидком $NH_3$. 52,3 *г* метилового эфира γ-бромкротоновой к-ты (**III**) и 41 *г* бензилмеркаптана в 240 *мл* абс. эфира смешивают при охлаждении с 29,5 *г* триэтиламина и кипятят 4 часа. Выход **II** 71,5%, т. пл. 45—46° (из $CH_3OH$), т. кип. 130°/5 · $10^{-2}$ *мм*. Для омыления встряхивают 10 *г* **II** с 8 *г* $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ в 30 *мл* $H_2O$ 17 час. Экстракцией эфиром удаляют **II** (6 *г*) и после подкисления, экстракции эфиром и перегонки получают масло с т. кип. 130—137°/$10^{-3}$ *мм*, из которого при стоянии выкристаллизовывается 850 *мг* γ-бензилмеркаптокротоновой к-ты (**IV**), т. пл. 64—66° (из воды). Масло представляет γ-бензилмеркаптобутиролактон (**V**) с т. кип. 110°/$10^{-3}$ *мм*, который с фенилгидразином образует фенилгидразон фенилгидразида β-формилпропионовой к-ты. т. пл. 188° (из сп.). Нагреванием в запаянной трубке **IV** с $NH_3$ (2 часа, 160°) или лучше метилового эфира **IV** с $NH_3$ (12—14 час., 150°) с последующим омылением амида соляной к-той. Получают β-амино-γ-бензилмеркаптомасляную к-ту (**VI**) с выходом 78%, т. пл. 203—204° (из абс. сп.). **I** получают (выход 89%) при восстановлении **VI** Na в жидком $NH_3$ при —45° (выделение ведут в атмосфере $N_2$) в виде бесцветного сиропа. Р-р 135 *мг* **I** в 3 *мл* воды приливают к р-ру 350 *мг* аммонийной соли Рейнеке в 10 *мл* воды, встряхивают 5 мин., фильтрат подкисляют 2 н. $H_2SO_4$ и при 0° получают рейнекат **I** в виде красно-фиолетовых кристаллов, т. пл. 213—220° (разл.; из воды). Нагреванием 1,5 *г* **I** с 6 *мл* конц. HCl 1 час на водяной бане в токе $N_2$, после удаления HCl в вакууме, растворения в абс. спирте, эфиром выделяют хлоргидрат тиолактона β-гомоцистеина с т. пл. 165—166° (из абс. сп.). 1,8 *г* **I** и 18 *мл* 18 н. $H_2SO_4$ кипятят 8 час. на масляной бане при 125—135° (в токе $N_2$). Р-р разбавляют 100 *мл* $H_2O$, осаждают $BaSO_4$ и концентрируют до 10 *мл*; выпадает β-гомоцистин с т. пл. 228° (разл.). При попытке получить **I** действием KSH на **III** в абс. кипящем эфире был выделен диметиловый эфир γ,γ′-тиодикротоновой к-ты (**VII**) с выходом 33%, т. кип. 142°/0,2 *мм*. Омыление **VII** $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ приводит к γ,γ′-тиодикротоновой к-те с т. пл. 168° (из воды). Предыдущее сообщ. см. РЖХим, 1955, 43145. Е. Ч.

**34536. Превращения меркаптоаминокислот. Сообщение 11. α,β-Дизамещенные-α-ациламинокарбоновые кислоты. Кильдишева О. В., Линькова М. Г., Беневоленская З. В., Кнунянц И. Л.,** Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1956, № 7, 834—842

Показано, что $CH_2BrC(Br)(NHCOCH_2C_6H_5)COOH$ (**I**) и $CH_2ClCOCl)(NHCOC_6H_5)COOH$ (**II** с $CH_3OH$ и $NH_2C_6H_5$ (**III**) легко обменивают α-галоид, а при действии избытка $C_2H_5SH$ как α-, так и β-галоид с образованием $CH_2BrC(OCH_3)(NHCOCH_2C_6H_5)COOH$ (**IV**), $CH_2ClC(NHC_6H_5)(NHCOC_6H_5)COOH$ (**V**) и $C_2H_5SCH_2C(SC_2H_5)(NHCOCH_2C_6H_5)COOH$ (**VI**) соответственно. Производные этого же типа образуются из 2-фенил-4-хлорметил-4-ацетоксиоксазолона (**VII**). Так, метиловый эфир **V** (**VIII**), идентичный эфиру, полученному действием $CH_2N_2$ на соль **V** с **III**, синтезирован при действии **III** на **VII** в $CH_3OH$ в присутствии $K_2CO_3$. Без $K_2CO_3$ наряду с **VIII**, как основной продукт образуется анилид **V** (**IX**). Из **VII** в $CH_3OH$ с пиперидином выделен метиловый эфир β-хлор-α-пиперидил-α-бензоиламинопропионовой к-ты (**X**). При взаимодействии **VII** с метиловым эфиром диметилцистеина (**XI**) образуется циклич. пептид $(CH_3)_2CCH(COOCH_3)NHCOC(CH_2Cl)(NHCOC_6H_5)S$ (**XII**). При омылении 0,5 н. NaOH **X** разлагается до $C_6H_5COOCH_2COCOOH$, выделенный в виде 2,4-динитрофенилгидразона. 0,001 моля **I** смешивают с 2 *мл* абс. $CH_3OH$, получают **IV**, т. пл. 125—126° (разл.; осаждена из спирта водой). Из **IV** и $CH_2N_2$ получают эфир, т. пл. 104—106°. 0,365 *г* **I** в избытке $C_2H_5SH$ оставляют на 3—4 часа, упаривают в вакууме, получают **VI**, выход 0,2 *г*, т. пл. 128—130° (из эф.). К 0,01 моля **II** в 30 *мл* абс. эфира прибавляют 0,02 моля **III** в 5 *мл* абс. эфира, получают соль **V** с **III**, выход 2,1 *г*, т. пл. 120—121° (из $CH_3OH$ и этилацетата). 0,2 *г* соли растворяют в $NaHCO_3$, экстрагируют эфиром, подкисляют на холоду 2 н. HCl, получают **V**, т. пл. 90° (из эф.). К 0,26 моля **VII** в 2,5 *мл* абс. $CH_3OH$ прибавляют каталитич. кол-во $K_2CO_3$ и 0,1 *мл* **III**, получают **VII**, выход 0,15 *г*, т. пл. 126—128° (из эф.). Из 0,01 моля **VII** и 2 *мл* **III** в 25 *мл* абс. $CH_3OH$ получают **IX**, выход 87%, т. пл. 139—140° (из сп.). К 0,002 моля **VII** в 2 *мл* абс. $CH_3OH$ прибавляют 0,004 моля пиперидина в 2 *мл* $CH_3OH$, р-р упаривают в вакууме, растворяют в эфире, экстрагируют 25%-ной $H_2SO_4$, нейтрализуют $NaHCO_3$, получают **X**, т. пл. 103—104° (из эф.). К 0,04 моля **VII** в 60 *мл* абс. $CHCl_3$ прибавляют 0,04 моля **XI**, нагревают 3 часа при 40—45°, охлаждают, промывают 1 н. HCl, упаривают, $CHCl_3$ в вакууме, остаток разбавляют абс. эфиром, получают **XII**, выход 48%, т. пл. 152—153° (разл.; из бзл.). Сообщение 10 см. РЖХим, 1956, 16247. М. Л.

**34537. Образование смешанного дисульфида цистеина и цистамина. Мондови, Антонини, Модиано** (Formazione di un disolfuro misto dalla cisteina e cistamina. Mondovi Bruno, Antonini Eraldo, Modiano Guido), Ricerca scient., 1956, **26**, № 7, 2135—2138 (итал.; рез. англ., франц., нем.)

Установлено, что при выдерживании р-ра эквимолекулярных кол-в хлоргидрата цистеина и цистамина (pH 3,8; $NaHCO_3$) при 37° в течение 6—17 час. образуется в-во (**I**), которое можно выделить электрофорезом на бумаге Münktell 20 (буфер $CH_3COONa = CH_3COOH$ μ 0,01, 300 *в*, 10 *мА*). **I** дает положительную р-цию на $NH_2$ (0,1%-ный нингидрин в бутаноле), на S-S-группу (реактив Фолина — Маренци) и отрицательные р-ции на SH (по нитропруссиду), $SO_2H$ (по $FeCl_3$) и SO (по 20%-ному KJ в 2н. HCl). При окислении **I** посредством

$H_2O_2$ образуются цистеиновая к-та и таурин. При хроматографии I обнаруживает в коллидине-лутидине $R_f$ 0,125 и в бутаноле-$CH_3COOH$ $R_f$ 0,102. Электрофоретич. подвижность I средняя между подвижностями исходных в-в. I придано строение α-амино-β-дитиоэтиламинопропионовой к-ты $H_2NCH_2CH_2SSCH_2CH(NH_2)$-COOH. Л. Яновская

34538. **N-трифторацетиламинокислоты. Сообщение VI. Расщепление пептидов в результате трифторацетилирования пептидной связи. Вейганд, Гейгер, Глёклер** (N-Trifluoracetyl-aminosäuren. VI. Mitteilung: Spaltung von Peptiden nach Trifluoracetylierung der Peptidbindung. Weygand Friedrich, Geiger Rolf, Glöckler Ursula), Chem. Ber., 1956, 89, № 6, 1543—1549 (нем.)

Показано, что при действии на пептиды $(CF_3CO)_2O$ (I) происходит не только ацилирование свободных аминогрупп, но и частичное трифторацетилирование азота пептидных связей; наряду с этим происходит образование симметричных или несимметричных ангидридов пептидов. Гидролиз водой трифторацетильных производных пептидов приводит к частичному расщеплению пептидной связи. Р-ции протекают по схеме (на примере дипептида): $H_2NCHRCONHCHR'COOH \to$ $\to CF_3CONHCHRCON(COCF_3)CHR'COOCOCF_3$ (II) $\xrightarrow{H_2O}$ $CF_3CONHCHRCONHCHRCOOH + CF_3CONHCHR'COOH +$ $+ F_3CCONHCHRCOOH + F_3CCOOH$ (III). Аналогично при обработке II анилином образуются анилиды соответствующих к-т. Так, при обработке 6,85 ммоля глицилглицина избытком I (30,6 ммоля) в 4,5 *мл* III при 60°, отгонке I и III в вакууме и кипячении остатка с 2 *мл* анилина в тетрагидрофуране выделено 2,90 ммоля анилида, N-трифторацетилглицилглицина 0,49 ммоля анилида N-трифторацетилглицина и 3,13 ммоля анилида III. При обработке остатка не анилином, а водой образовались N-трифторацетилглицилглицин, N-трифторацетилглицин и III. При аналогичной обработке следующих пептидов происходил частичный гидролиз пептидной связи (указан в % расщепления): лейцилглицина 4,1; аланилглицина 7,8; глицилвалина 5,5; глициланина (IV) 27,2, 36,1; валилаланина 7,0; фенилаланина 1,5, глицилсерина 5,8, аланилсерина 12,7, лейцилглицилглицина (3,6% расщепления на лейцин и глицилглицин, 7,0% на лейцилглицин и глицин), глицилвалилаланина (1,4% на глицин и валилаланин, 4,9% на глицилвалин и аланин); изолейцилглицилвалилаланина (с образованием после гидролиза и отщепления трифторацетильной группы изолейцина, глицина, валина, аланина, изолейцилглицина, глицилвалина, валилаланина, изолейцилглицилвалина и глицилвалилаланина). Депептиды пролина не расщепляются таким образом, так как не содержат водорода у азота пептидной связи. Высказано предположение, что это позволит выделять дипептиды пролина и оксипролина при аналогичной обработке белков. При обработке IV избытком I и последующем действии этилового эфира глицина происходит не только образование новой пептидной связи, но и разрыв пептидных связей; образуются этиловые эфиры N-трифторацетилглицилаланилглицина, N-трифторацетилглицилглицина, N-трифторацетилаланилглицина и N-трифторацетиглицина. Сообщение V см. РЖХим, 1957, 15524. С. Аваева

34539. **Поли-L-цистеин. Бергер, Ногути, Качальский** (Poly-L-cysteine. Berger Arieh, Noguchi Junzo, Katchalski Ephraim), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 17, 4483—4488 (англ.)

Из N, S-дикарбобензокси- -цистеина (I) или из S-карбобензокси-L-цистеина (II) получен S-карбобензокси-N-карбокси-L-цистеинангидрид $C_6H_5CH_2OCOSCH_2$-CHCOOCONH (III), полимеризацией которого получен поли-S-карбобензокси-L-цистеин (IV), восстановленный Na в жидком $NH_3$ до поли-L-цистеина (V). Не удалось получить V дебензилированием поли-S-бензил-L-цистеина. Окисление V $HCO_2OH$ приводит к поли-L-цистеиновой к-те (VI). При р-ции V с $CH_2COOH$ или $CH_2ClCOOH$ образуется поли-S-карбоксиметилцистеин (VII), полученный также встречным синтезом из S-карбометоксиметил-N-карбоксицистеинангидрида $CH_3OCOCH_2SCH_2CHCOOCONH$ (VIII). Окислением V $H_2O_2$ или $O_2$ в присутствии $Cu^{2+}$ получено в-во, соответствующее по составу полицистину. Сополимер, полученный совместной полимеризацией III с $N_{(\varepsilon)}$-карбобензокси-$N_{(\alpha)}$-карбоксилизинангидридом (9 : 1) с последующим декарбобензоксилированием, также окисляется $H_2O_2$ с образованием высокомолекулярных продуктов, содержащих S — S-связи. К р-ру 12 *г* хлоргидрата цистеина (IX) в 115 *мл* 2 н. NaOH прибавляют 27 *мл* бензилхлорформиата (X) и 43 *мл* 2 н. NaOH при охлаждении и pH 9—10. Выпавшую в виде масла Na-соль I промывают эфиром и подкисляют HCl. I экстрагируют этилацетатом, выход 71%, т. пл. 97—98° (из $CCl_4$), $[\alpha]^{20}D$ — 32,4 (*c* 8,5; лед. $CH_3COOH$). Отсутствие рацемизации при получении I доказано переводом I (действием HBr в лед. $CH_3COOH$) в L-цистеин, окисление которого дало оптически чистый L-цистин. К охлажд. р-ру 8,8 *г* IX в 100 *мл* 1 н. $NaHCO_3$ и 50 *мл* эфира прибавляют при перемешивании сразу 8,6 *г* X. Через 1 час при 0° и 1 час при 10° осадок промывают водой, ацетоном и эфиром. Выход II 67%, т. пл. 177° (из водн. $CH_3COOH$), $[\alpha]^{20}D$ — 50,0° (*c* 1,0; лед. $CH_3COOH$). К охлажд. р-ру 10 *г* I в 70 *мл* $C_6H_6$ прибавляют 6 *г* $PCl_5$, встряхивают 10 мин., фильтруют и р-р нагревают 5 мин. при 50°. Прибавлением петр. эфира осаждают III, выход 90%, т. пл. 75° (разл.; переосажден петр. эф. из этилацетата). Для получения III из II через суспензию 10 *г* II в 200 *мл* сухого диоксана пропускают фосген 30 мин. при 40—50°. Затем пропускают ток $CO_2$, р-р фильтруют и упаривают в вакууме. При прибавлении петр. эфира кристаллизуется III, выход 84%, т. пл. 76—77° (разл.). К р-ру 4 *г* III в 100 *мл* сухого $C_6H_6$ прибавляют 0,5 *мл* диэтиламина и выдерживают 3 дня при 50° без доступа влаги. Затем прибавляют 400 *мл* петр. эфира, выпадает IV, выход ~100%. Полимеризация может быть проведена также в диоксане в присутствии триэтиламина (100°, 2 часа). IV не реагирует с водн. или жидким $NH_3$ при ~20° или с пиридином и диэтиламином при 80°. К суспензии 0,56 *г* IV в 50 *мл* жидкого $NH_3$ прибавляют при перемешивании 0,3 *г* мелкораздробленного Na. Избыток Na разрушают небольшим кол-вом $NH_4Cl$, р-р упаривают. Остаток растворяют в воде, не содержащей воздуха, р-р промывают эфиром, подкисляют конц. HCl и V отфильтровывают в атмосфере $H_2$, промывают водой, спиртом и свободным от перекисей эфиром и высушивают в атмосфере $H_2$; выход V 62%. V растворим в щелочи и выпадает при pH 8, растворим в этаноламине и в $CHCl_2COOH$ (разл.). К 20 *мл* 90%-ной HCOOH и 2 *мл* 30%-ного $H_2O_2$ прибавляют 0,95 *г* V, перемешивают до растворения осадка, р-р упаривают досуха при 40°/1 *мм*, остаток растворяют в 10 *мл* воды и р-р вновь упаривают. Остаток обрабатывают ацетоном и промывают эфиром, выход VI~100%. VI очень гигроскопична, растворима в воде и спирте, не растворима в ацетоне, $C_6H_6$ и эфире. Гидролиз ее дает L-цистеиновую к-ту, $[\alpha]^{20}D$ + 8,4. 2,4 *г* IV обрабатывают 3 *г* Na в 50 *мл* жидкого $NH_3$ как при получении V, к р-ру прибавляют 3 *г* $ClCH_2COOH$. Р-р упаривают, остаток растворяют в воде, водн. р-р экстрагируют эфиром и подкисляют, осадок промывают спиртом и эфиром, выход VII 65%. Для получения VII встречным синтезом из L-цистеина

и $CH_2ClCOOH$ получают S-карбоксиметил-L-цистеин (**XI**), $pK_1$ 2,54, $pK_2$ 3,03; $pK_3$ 9,32. Через суспензию 3 *г* **XI** в 30 *мл* абс. $CH_3OH$ пропускают ток HCl, р-р фильтруют и упаривают в вакууме при 35°. Остаток промывают эфиром и ацетоном, выход хлоргидрата S-карбометоксиметилцистеина (**XII**) 78%, т. пл. 142°. Из промывных р-ров выделяют еще 21% **XII**. Через суспензию 3 *г* **XII** в 60 *мл* диоксана пропускают ток сухого фосгена 1 час при 40°, затем 10 мин. пропускают ток $CO_2$. Р-р упаривают в вакууме при 40°, остаток кристаллизуют обработкой петр. эфиром, выход **VIII** 87%, т. пл. 74° (из этилацетата-петр. эф.). К р-ру 2 *г* **VIII** в 40 *мл* диоксана прибавляют 0,04 *мл* $(C_2H_5)_3N$, перемешивают 2 дня без доступа влаги и осаждают петр. эфиром **VII**, который промывают спиртом и эфиром, выход 81%, средняя степень полимеризации $n = 35$. С. Аваева

**34540. Новый простой путь синтеза поли-DL-фенилаланина. Бауэр** (*A* facile new synthesis of poly-D, L-phenylalanine. Bauer Ludwig), J. Organ. Chem., 1956, 21, № 10, 1182—1183 (англ.)

При обработке Na-соли α-карбокси-β-фенилпропионогидроксамовой к-ты $C_6H_5CH_2CH(COONa)CONHONa$ (**I**) $C_6H_5SO_2Cl$ (**II**) образуется N-бензолсульфонилполи-DL-фенилаланин $C_6H_5SO_2[NHCH(CH_2C_6H_5)CO]nOH$ (**III**). Строение подтверждено ИК-спектром. 2,7 *г* **I** в 15 *мл* воды и 3,5 *г* **II** нагревают 15 мин. при 50°; выделяется $CO_2$ и выпадает осадок. Затем доводят pH до 8, нагревают смесь еще 15 мин. и оставляют на 48 час. при 25°. Осадок **III** (530 *мг*) имеет т. пл. 180—185°, растворим в спирте. Подкислением фильтрата получен образец **III** (650 *мг*) с более короткой цепью. Гидролиз **III** конц. HCl с последующим бензоилированием приводит к DL-2-бензамидо-3-фенилпропионовой к-те. Поликонденсация **I** при действии **II** может быть проведена и в $C_6H_6$, но с худшим выходом. С. Аваева

**34541. Синтез канцеролитических пептидов. Кнунянц И. Л., Кильдишева О. В., Голубева Н. Е.,** Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1956, № 11, 1418

Реакцией N-формил-*п*-ди-(2-хлорэтил)-амино-DL-фенилаланина («сарколизина») (**I**) с эфирами аминокислот в присутствии 1,3-дициклогексилкарбодиимида (**II**) получен ряд содержащих *бис*-(β-хлорэтил)-аминную группировку пептидов общей ф-лы *п*-$(ClCH_2CH_2)_2NC_6H_4CH_2CH(NHCHO)CONHCHRR'$ (**III**). Очищ. *п*-ди-(2-хлорэтил)-амино-DL-фенилаланин нагревали 45 мин. со смесью безводн. HCOOH и $(CH_3CO)_2O$ (3 : 1) при 45—50° и разбавляли водой, выпадал **I**, выход 65—70%, т. пл. 148—150° (из $CH_3OH$). К суспензии 1 моля **I** в $CHCl_3$ прибавляли **II** и эфир соответствующей аминокислоты. Смесь встряхивали и через 5—6 час. фильтровали. Из фильтрата отгонкой $CHCl_3$ и перекристаллизацией из спирта выделяли эфиры дипептида. Таким образом получены следующие **III** (перечисляются R,R', выход в %, т. пл. в °C): $COOC_2H_5$, $C_6H_5CH_2$, 73, 116—120; $COOC_2H_5$, $CH_2CH(CH_3)_2$, 40, 114—117; $CH_2COOC_2H_5$, H, 57, 138—140; $COOC_2H_5$, $CH(CH_3)_2$, 69, 130—132; $COOCH_3$, β-индолилметил, 47, 151—152 (из $CH_3OH$). С. А.

**34542. Синтез пептидов треонина. I. Ботвиник М. М., Аваева С. М., Носкова Н. Б.,** Ж. общ. химии, 1956, 26, № 8, 2325—2329

Получены фенилаланил-*алло*-треонин (**I**), аланил-*алло*-треонин (**II**), норлейцил-*алло*-треонин **III** и их карбобензокси (КБЗ)-производные из треонина (**IV**) и смешанных ангидридов КБЗ-производных соответствующих аминокислот и изовалериановой к-ты. К 1,68 *г* КБЗ-фенилаланина в диоксане в присутствии триэтиламина при 8° прибавляют хлорангидрид изовалериановой к-ты в диоксане. Через 30 мин. при охлаждении добавляют 0,67 *г* **IV** в 1,4 *мл* 4 н. NaOH, перемешивают, подкисляют, разбавляют водой и экстрагируют масло эфиром, из которого выделяют 33,8% непрореагировавшего КБЗ-фенилаланина. Водно-диоксановый р-р сгущают в вакууме, экстрагируют эфиром и упариванием эфира выделяют КБЗ-I, выход 30%, т. пл. 133—135° (кристаллизуется упариванием с бзл.). Гидрированием КБЗ-I над Pd-чернью получают **I**, выход 85%. К смешанному ангидриду из 1 *г* КБЗ-норлейцина приливают р-р 0,45 *г* аллотреонина в 0,96 *мл* 4 н. NaOH, перемешивают и подкислением выделяют 0,65 *г* непрореагировавшего КБЗ-норлейцина. Маточный р-р упаривают до 5 *мл* и экстрагируют эфиром КБЗ-II, выход 19,5%, т. пл. 120—121° (кристаллизуется упариванием с бзл.). Гидрированием из него получают **II**, выход 84%. Аналогично получают КБЗ-II из 0,85 *г* КБЗ-аланина и 0,45 *г* аллотреонина. Выход непрореагировавшего КБЗ-аланина 0,38 *г*, выход КБЗ-III 20,3%, т. пл. 160° (кристаллизуется при упаривании с бзл.); гидрированием его получают **III**, выход 87%. С. А.

**34543. Синтез пептидов, содержащих остатки α-окси-α-аминокислот. Шемякин М. М., Равдель Г. А., Чаман Е. С.,** Докл. АН СССР, 1956, 107, № 5, 706—709

Пептиды с N-концевыми α-окси-α-аминокислотами были синтезированы через активированные эфиры, а также оксазолиноновым методом. В качестве активированного эфира синтезирован карбэтоксиметиловый эфир N-бензоилоксиглицина (**I**), который легко реагирует с бензиламином и эфирами глицина (**II**) и фенилаланина (**III**) с образованием соответствующих эфиров дипептидов (**IV**), содержащих N-бензоил-α-оксиаминокислоту. Нагревание **IV** с конц. HCl 4 часа ведет к расщеплению **IV** до бензойной и глиоксиловой к-т и α-аминокислоты, а встряхивание с 0,5 н. NaOH при 20° к омылению сложноэфирной группы и разрушению остатка α-окси-α-аминокислоты с образованием N-глиоксиламинокислоты. Для синтеза пептидов оксазолиноновым методом был использован 4-*трет*-бутилокси-2-фенилоксазолинон-5 (**V**). При действии щелочи на эфиры дипептидов, полученные из **V** и **II** и **III**, происходит только омыление сложноэфирной группы с образованием соответствующих производных дипептидов. Кислый гидролиз протекает, как и для **IV**. К дихлорэтановому р-ру 4-бром-2-фенилоксазолинона-5 (РЖХим, 1956, 39718) (5 *г* 2-фенил-5-оксазолинона и 2,5 *г* $Br_2$) приливают при 0—2° р-р 1,7 *г* $HOCH_2COOC_2H_5$ в 5 *мл* дихлорэтана, через 1 час приливают 15 *мл* воды, через 20 мин. дихлорэтановый слой промывают водой и упаривают. Остаток растирают с водой и р-ром $NaHCO_3$, и промывают эфиром. Выход **I** 40%, т. пл. 111—113° (из воды). К р-ру 0,45 *г* **I** в 3 *мл* этилацетата приливают 0,17 *г* бензиламина. Выход бензиламида N-бензоил-α-оксиглицина (**VI**) 86%, т. пл. 152—153° (разл., из сп.). После встряхивания **VI** 3 часа с 0,5 н. водно-спирт. р-ром NaOH выделяют бензиламид глиоксиловой к-ты в виде 2,4-динитрофенилгидразона, т. пл. 185—187° (разл., из сп.). Этиловый эфир N-бензоил-α-оксиглицилглицина (**VII**) получают из **I** и **II** в $CH_3CN$, выход 56%, т. пл. 127—129° (из $H_2O$). После встряхивания **VII** с 1 н. NaOH получают бензамид (выход 63%) и N-глиоксилилглицин в виде 2,4-динитрофенилгидразона с т. пл. 214—215° (из сп.). Дипептид из **I** и **III** (**VIII**) получают в этилацетате (16 час. при 20°). После щел. гидролиза **VIII** выделяют 2,4-динитрофенилгидразон N-глиоксалилфенилаланина с т. пл. 198—200° (разл. из сп.). **V** получают при нагревании N-бензоил-α-*трет*-бутилоксиглицина (см. РЖХим, 1956, 65105) с $Ac_2O$. Нагревание **V** (30—40°) с анилином в р-ре дихлорэтана приводит к анилиду N-бензоил-*трет*-бутилоксиглицина, выход 25%, т. пл. 176—177° (из сп.). Из **V** и **II** в дихлорэтане получают N-бензоил-*трет*-бутилоксиглицилглицин (**IX**) в виде этилового эфира с выходом 28%, т. пл. 161—163° (из ацетона); после омыления 1 н. NaOH получают пептид моногидрат **IX** с т. пл.

104—109° (из $H_2O$). Из **V** и **III** получают эфир дипептида — N-бензоил-*трет*-бутилоксиглицилфенилаланин (X) в виде масла, который омыляют щелочью в **X** с т. пл. 64—68°. Е. Чаман

**34544. Применение N-бензилированных производных в качестве промежуточных соединений при синтезе пептидов. II. Переход через смешанные этилкарбоновые ангидриды N,N-дибензил-α-аминокислот. Веллю, Анатоль, Амьяр** (Utilisation d'intermediaires N-benzyles en synthèse peptidique. II. Passage par les anhydrides mixtes éthylcarboniques des N,N-dibenzyl α-amino-acides. Velluz Léon, Anatol Jésus, Amiard Gaston), Bull. Soc. chim. France, 1954, № 11-12, 1449—1454 (франц.)

Описан синтез ряда пептидов глицил-L-глутаминовой к-ты (**I**), глицил-D,L-валина и D,L-аланил-DL-триптофил-DL-аминомасляной к-ты (**II**) через промежуточное образование смешанных этилкарбоновых ангидридов N,N-дибензил-α-аминокислот **I** и D,L-аминобутирилглицин, т. пл. 215° (этанол + вода, 10 : 1), до сих пор известные только в виде производных, выделены в кристаллич. виде. D,L-аминобутирил-D, L-триптофан, выход 80%, т. пл. 232° (50%-ный этанол); D,L-норвалил - D,L-триптофан, выход 60%, т. пл. 213° (70%-ный этанол), и **II**, выход 80%, т. пл. 235° (50%-ный этанол), синтезированы впервые. Бензильные производные заметно растворимы в органич. р-рителях, хорошо кристаллизуются и дают соли. Отщепление бензильных групп легко достигается путем гидрогенолиза над Pd-черныю. Дибензильные производные аминокислот получены по ранее описанному способу (см. сообщение I, РЖХим, 1955, 11778). Хлоргидрат диэтилового эфира N,N-дибензилглицил-L-глутаминовой к-ты (**III**). Растворяют 5,1 *г* N,N-дибензилглицина в 70 *мл* абс. $CHCl_3$ и 3,5 *мл* триэтиламина (**IV**) при —10°, вносят 2,2 *мл* хлоругольного эфира и оставляют на 30 мин. при 0°; затем добавляют р-р 4,8 *г* хлоргидрата диэтилового эфира L-глутаминовой к-ты в 25 *мл* $CHCl_3$ и 3,5 *мл* **IV**, через 30 мин. при 0° и 1 час при ~20° промывают р-р соляной к-той и упаривают в вакууме, выход **III** 90%, т. пл. 120—122° (из этилацетата + эф.). К р-ру 8,5 *г* **III** в 100 *мл* метанола добавляют 33 *мл* 2 н. NaOH и оставляют на 12 час. Подкисляют $CH_3COOH$ и упаривают в вакууме, выход N,N-дибензилглицил L-глутаминовой к-ты (**V**) 94%, т. пл. 176—178° (водн. сп.). 7 *г* **V** в 100 *мл* спирта и 30 *мл* воды восстанавливают при 70° над 3,5 *г* 10%-ной Pd-черни (35 мин.). Из остатка после упаривания в вакууме извлекают спиртом 3,75 *г* **I**. Выход **I** · $^1/_2$ $H_2O$ 98%, т. пл. 153°, $[\alpha]^{20}D$ $-6{,}3 \pm 0{,}2°$ (*c* 3; вода). N,N-дибензилглицилглицин, т. пл. 138—140°; этиловый эфир, выход 98%, т. пл. 160—161° (сп. + эф., 1 : 2); N,á-дибензилглицил-D, L-валин, выход 95%, т. пл. 127—128° (из этилацетата + петр. эф., 1 : 1); этиловый эфир, выход 92%, т. пл. 140—145° (из этилацетата + петр. эф., 1 : 2). N,N-дибензилглицил-L-глутаминовая к-та, выход 95%, т. пл. 176—178° (сп. + вода, 3 : 2); этиловый эфир, выход 90%, т. пл. 120—122° (этилацетат + эф., 1 : 5); N,N-дибензилглицил-D,L-триптофан, выход 86%, т. пл. 165—168° (этилацетат); метиловый эфир, выход 77%, т. пл. 120° (сп. + вода, 10 : 1); N,N-дибензилглицил-D,L-серин, т. пл. ~165° (разл.); этиловый эфир, выход 95%, т. пл. 160° (сп. + эф., 1 : 4); N,N-дибензил-D,L-аланил-D,L-α-аминомасляная к-та, выход 97%, т. пл. 145° ($C_6H_6$ + + петр. эф., 1 : 2); этиловый эфир, выход 80%, т. пл. 147—149° (сп. + петр. эф., 1 : 10). N,N-дибензил-D,L-аланил-D,L-триптофан, выход 98%, т. пл. 223° ($CH_3COOH$ + + вода, 1 : 1); метиловый эфир, выход 90%, т. пл. 162—164° (сп.-вода, 1 : 1). N,N-дибензил-D,L-α-аминобутирилглицин, выход 97%, т. пл. 175° (сп. + изопропиловый эф., 3 : 13); этиловый эфир, выход 70%, т. пл. 140° (сп. + эф., 1 : 6). N,N-дибензил-D,L-α-аминобутирил D,L-α-аминомасляная к-та, выход 85%, т. пл. 175° (сп. + + эф., 1 : 20), 155° ($C_2H_4Cl_2$); этиловый эфир, выход 79%, т. пл. 148° (сп. + эф., 1 : 8). N,N-дибензил-D,L-α-аминобутирил-D -триптофан, выход 90%, т. пл. 220° (сп. + вода, 2 : 1); метиловый эфир, выход 68%, т. пл. 147—148° (из $CH_3OH$ + вода, 10 : 1). N,N-дибензил- D,L норвалил- D -триптофан, выход 94%, т. пл. 201° (сп. + + вода, 2 : 1); метиловый эфир, выход 73%, т. пл. 100° (этилацетат); N,N-дибензил D,L-лейцил-D,L-триптофан, выход 94%, т. пл. 166—168° (сп.-вода, 2 : 1); метиловый эфир, выход 56%, т. пл. 121° (изопропиловый эф.); N,N-дибензил-D,L-аланил-D,L-триптофил-D,L-α-аминомасляная к-та, выход 88%, т. пл. 172° (из $CH_3OH$); этиловый эфир, выход 60%, т. пл. 166° (сп.). Е. К.

**34545. Применение N-бензилированных производных в качестве промежуточных соединений при синтезе пептидов. III. Дибензилирование α-аминокислот и разделение на оптические изомеры. Веллю, Амьяр, Эмес** (Utilisation d'intermédiaires N-benzylés en synthèse peptidique. III.— Dibenzylation des α-amino-acides et dédoublement. Velluz Léon, Amiard Gaston, Heymès René), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 2, 201—204 (франц.)

N,N-дибензилированные α-аминокислоты могут быть получены при прямом действии на них хлористого бензила при условии гидролитич. расщепления образующегося одновременно бензилового эф. аминокислоты. С хорошим выходом образуются N,N-дибензилпроизводные D,L-аланина, L-лейцина, D,L-серина, D,L-треонина и L-тирозина. OH-группа жирных оксиаминокислот в этих условиях не алкилируется, фенольный гидроксил в тирозине блокируется. Оптически активные аминокислоты не рацемизуются. Для выделения L-аминокислот из рацематов применен L-(+)-*трео*-1-*n*-нитрофенил-2-аминопропан-1,3-диол (**I**), т. пл. 162—163°, $[\alpha] D + 28 \pm 1°$ (*c* 1; 0,05 н. HC ), который дает с аминокислотами L-ряда менее растворимые кристаллич. соли, чем для D-ряда. D,L-N,N-дибензил-α-аланин (**II**). В кипящий р-р 1,8 *г* D,L-α-аланина в 20 *мл* спирта, 10 *мл* воды и 6 *мл* 7 н. KOH прибавляют по каплям (5 мин.) 10 *мл* $C_6H_5CH_2Cl$, после нагревания 1 час отгоняют спирт, подкисляют $CH_3COOH$ и извлекают $CHCl_3$; после отгонки бензилового спирта в вакууме при 120° гидролизуют масло (5 *г*) нагреванием с 5 *мл* 20%-ного KOH в пропиленгликоле (5 мин.) и извлекают $CHCl_3$ **II**, выход 70%, т. пл. 96—98° (из циклогексана). L-(—)-N,N-дибензиллейцин (**III**). Из 6,55 *г* L-(—)-лейцина и 25 *мл* хлористого бензила, выход 13,6 *г* **III**, т. пл. 104—106° (из 50%-ной $CH_3COOH$), $[\alpha] D - 68 \pm 1°$ (*c* 2; $CH_3OH$). L-(—),O,N,N-трибензилтирозин (**IV**), выход 72%, т. пл. 118—119° (из этоксиэтанола-воды; 2 : 1). $[\alpha] D - 15 \pm 0{,}5°$ (*c* 2; $CH_3OH$). При каталитич. гидрогенолизе в спирт. среде над Pd-чернью при 70° регенерируется с 90%-ным выходом L-(—)-тирозин. Аналогично получен D,L-N,N-дибензилсерин (**V**). Так как бензиловый эфир дибензилсерина гидролизуется легко, то после извлечения нейтр. фракции петр. эф. из водн. р-ра после подкисления $CH_3COOH$ извлекают $CHCl_3$ непосредственно **V**. Из нейтр. фракции после омыления получают еще некоторое кол-во **V**, общий выход 70%, т. пл. 145—146° (из бзл.-петр. эф.). D,L-N,N-дибензилтреонин (**VI**), выход 56%, т. пл. 142—143°. Соль L-(—)-**II** и **I** (**VII**). Растворяют при нагревании 13,5 *г* **II** и 11 *г* **I** (L-(+)-*трео*-форма) в 120 *мл* спирта и 140 *мл* воды, охлаждают до 30° и отделяют желтые кристаллы, выход **VII** 85%, т. пл. 177—178° (из 60 *мл* сп.-70 *мл* воды), $[\alpha] D - 15 \pm 1°$ (*c* 1; $CH_3OH$). Соль D-(+)-**II** и **I** (**VIII**). Маточный р-р от выделения **VII** упаривают до 150 *мл*, подщелачивают 28 *мл* 1 н. р-ра соды, отделяют немного выпавшего L-**I** и после подкисления $CH_3COOH$ и извлечения $CHCl_3$ получают 6,2 *г* гидрата D-(+)-N,N-дибензил-

аланина, его обрабатывают 4,8 *г* **I** (D-(—)-*трео*-форма) в 60 *мл* спирта с 70 *мл* воды, получают чистый **VIII**, выход 70%, т. пл. 177—178°, $[\alpha]D + 15 \pm 1°$ (*c* 1; $CH_3OH$). L-(—)-**II**. Разлагают соответствующую соль **VII** встряхиванием ее с 22,5 *мл* 1 н. р-ра соды (15 мин.), отделяют **I**, подкисляют маточный р-р 1,5 *мл* $CH_3COOH$ и извлекают $CHCl_3$, после упаривания экстракта добавляют 30 *мл* воды, выпадает L-(—)-**II**, 5,8 *г* в виде тригидрата, т. пл. 64—65°, $[\alpha]D - 31 \pm 1°$ (*c* 1; $CH_3OH$). После сушки при 80° в вакууме получают L-(—)-**II**, выход 70%, $[\alpha]D - 45 \pm 1°$ (*c* 2; $CH_3OH$). Соль L-(—)-N,N-дибензиламиномасляной к-ты и **I** (**IX**) получают из 40 *г* D,L-N,N-дибензиламиномасляной к-ты и 31 *г* **I** (L-(+)-*трео*-формы), выход 87%, т. пл. 182° (из 50%-ного сп.), $[\alpha]D - 32{,}5 \pm 1°$ (*c* 1; $CH_3OH$). Обрабатывают неочищ. фракции, выпавшие из маточных р-ров от кристаллизации **IX**, и выделяют соль D-(+)-N,N-дибензиламиномасляной к-ты и **I** (D-(—)-*трео*-формы), выход 72%, т. пл. 182°, $[\alpha]D + 32 \pm 1°$ (*c* 1; $CH_3OH$). L-(—)-N,N-дибензиламиномасляную к-ту получают после разложения **IX** содой, выход 84%, т. пл. 133—134° (из водн. $CH_3OH$), $[\alpha]^{20}D - 96{,}5 \pm 1°$ (*c* 2; $CH_3OH$). Соль L-(—)-N,N-дибензилвалина и **I** (L-(+)-*трео*-форма) из 11,9 *г* дибензилвалина и 8,9 *г* **I**, выход 88%, т. пл. 158—160° (из 50%-ного $CH_3OH$), $[\alpha]D - 41{,}5 \pm 1°$ (*c* 1; $CH_3OH$). Соль D-(+)-N,N-дибензилвалина и **I** (D-(—)-*трео*-форма). После обработки основанием (D-(—)-*трео*-форма) выход 79%, т. пл. 158—160°, $[\alpha]D + 41{,}5 \pm 1°$ (*c* 1; $CH_3OH$). L-(—)-N,N-дибензилвалин, выход 80%, т. пл. ~75°, $[\alpha]D - 119{,}5 \pm 1°$ (*c* 2; $CH_3OH$). Соль L-(—)-N,N-дибензилнорвалина и **I** (L-(+)-*трео*-форма), выход 81%, т. пл. 153—156° (из 50%-ного сп.), $[\alpha]D - 24 \pm 1°$ (*c* 1; $CH_3OH$). Соль D-(+)-N,N-дибензилнорвалина и **I** (D-(—)-*трео*-форма), выход 78%, т. пл. 153—156°, $[\alpha]D + 24 \pm 1°$ (*c* 1; $CH_3OH$). L-(—)-N,N-дибензилнорвалин, выход 76%, т. пл. 118—119°, $[\alpha]D - 71{,}5 \pm 1°$ (*c* 1; $CH_3OH$). Соль L-(—)-**III** и **I** (L-(+)-*трео*-форма), выход 52%, т. пл. 140—141° (из 60%-ного $CH_3OH$), $[\alpha]D - 23 \pm 1°$ (*c* 2; $CH_3OH$). Соль D-(+)-**III** и **I** (D-(—)-*трео*-форма), выход 40%, т. пл. 140—141°, $[\alpha]D + 24 \pm 1°$ (*c* 2; $CH_3OH$). **III**, выход колич., т. пл. 104—106°, $[\alpha]D - 68 \pm 1°$ (*c* 2; $CH_3OH$). Соль L-(+)-**V** и **I** (L-(+)-*трео*-форма), выход 75%, т. пл. 164—165°, $[\alpha]D - 38 \pm 1°$ (*c* 1; $CH_3OH$). Соль D(+)-**V** и **I** (D-(—)-*трео*-форма), выход 64%, т. пл. 164—165°, $[\alpha]D + 37 \pm 1°$ (*c* 1; $CH_3OH$). L-(—)-**V**, выход 71%, т. пл. 142—143°, $[\alpha]D - 79 \pm 1°$ (*c* 2; $CH_3OH$). Соль L-(—)-**VI** и **I** (L-(+)-*трео*-форма), выход 80%, т. пл. 187—188° (из 63%-ного $CH_3OH$), $[\alpha]D - 57 \pm 1°$ (*c* 1; $CH_3OH$). Соль D-(+)-**VI** и **I** (D-(—)-*трео*-форма), выход 77%, т. пл. 187—188°, $[\alpha]D + 57 \pm 1°$ *c* 1; $CH_3OH$). L-(—)-**VI**, выход 78%, т. пл. 94—96°, $\alpha]D - 111 \pm 1°$ (*c* 2; $CH_3OH$). Е. Каверзнева

**34546. Получение дипептидов -L-аргинина. Берс, Пиш** (The preparation of L-arginine dipeptides. Berse Casimir, Piche Lucien), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 7, 808—811 (англ.)

С применением *n*-нитрокарбобензокси-защиты синтезирован ряд дипептидов L-аргинина. К р-ру 10 ммолей ω-нитро L-аргинина в 20 *мл* 1 н. NaOH при перемешивании и т-ре —5° прибавляют 10 ммолей *n*-нитрокарбобензоксихлорида в 15 *мл* тетрагидрофурана (**I**). Смесь перемешивают 1 час при 20°, промывают этилацетатом и подкисляют 1 н. HCl, выпадает α-*n*-нитрокарбобензокси-ω-нитро-L-аргинин (**II**), выход 85%, т. пл. 145—146°, $[\alpha]^{22}D - 8{,}0°$ (*c* 1,11; ацетон). 2 ммоля **II** растворяют в 10 *мл* сухого **I**, прибавляют 2 ммоля три-*н*-бутил-амина и при охлаждении льдом с солью прибавляют 2 ммоля $ClCOOC_2H_5$. Перемешивают 15 мин. и затем прибавляют 2 ммоля хлоргидрата этилового эфира β-фенил-L-серина и 2 ммоля три-*n*-бутиламина в 10 *мл* **I**, перемешивают 1 час и упаривают в вакууме. Остаток растворяют в этилацетате, промывают 5%-ным р-ром $NaHCO_3$, водой 1 н. HCl, водой и высушивают. Отгоняют р-ритель в вакууме и получают этиловый эфир α-*n*-нитрокарбобензокси-ω-нитро-L-аргинил-β-фенил-L-серина (**III**), выход 65%, т. пл. 116—117° (из водн. сп.). К 1 ммолю **III** в 4 *мл* $CH_3OH$ прибавляют 2 *мл* 1 н. NaOH. Через 1 час р-р промывают этилацетатом и подкисляют 1 н. HCl, выпадает α-*n*-нитрокарбобензокси- ω-нитро- L-аргинил-β-фенил-L -серин (**IV**), выход 87%, т. пл. 219—220°, $[\alpha]^{22}D + 5{,}3°$ (*c* 1,20; пиридин). Аналогично получению **III** и **IV** синтезированы следующие производные аргинина общей ф-лы $O_2NNHC(=NH)NH(CH_2)_3CH(NHCOOCH_2C_6H_4NO_2)CONHR$ (перечисляются R, выход %, т. пл. в °C, $[\alpha]^{22}D$ в ацетоне): $C_6H_5$, 79, 92—93, —1,0° (*c* 0,78); $CH_2COOC_2H_5 \cdot H_2O$, 51, 106—107, +7,1° (*c* 1,15); $CH(CH_2C_6H_5)COC_2H_5$, 69, 165, +8,8° (*c* 0,65); $CH(COOC_2H_5)CH_2CH(CH_3)_2$, 71, 154—155, —3,0° (*c* 1,28); $CH(COOC_2H_5)CH_2C_6H_4OH$, 70, 139—140, +9,1° (*c* 2,57); $CH(COOC_2H_5)CH_2CH_2COOC_2H_5$, 61, ~ 110, +2,2° (*c* 1,95; в пиридине); $CH_2COOH \cdot H_2O$, 78, 128—129, +11,3° (*c* 1,84); $CH(COOH)CH_2C_6H_5$, 96, 255—256, +14,0° (*c* 1,53); $CH(COOH)CH_2CH(CH_3)_2$, 91, 193—194, —; $CH(COOH)CH_2C_6H_4OH$, 98, 239—240, +22,4° (*c* 1,46); $C(COOH)CHCH_2CH_2COOH$, 91, 136—137, +6,6° (*c* 3,24). Суспензию 0,4 *г* **IV** в 15 *мл* спирта и 5 *мл* $CH_3COOH$ гидрируют $H_2$ над 100 *мг* 10%-ного Pd/C. Р-р фильтруют и упаривают до 10 *мл*; разбавлением эфиром выделяют ацетат L-аргинил-β-фенил-L-серина, выход 91%, т. пл. 168—170° (из водн. сп.-эф.), $[\alpha]^{23}D + 39{,}7°$ (*c* 0,73; вода). Аналогично получены (перечисляются выход %, т. пл. в °C, $[\alpha]^{22}D$ в воде): ацетат L-аргинилглицина (сольват с $CH_3COOH$), 78, 166—167, +47,1° (*c* 0,89); ацетат L- аргинил-L-фенилаланина, 73, 162—163, +30,1° (*c* 1,84); ацетат L-аргинил-L-лейцина, 85, 181—182, +8,9° (*c* 1,39); ацетат L-аргинил-L-тирозина, 79, 160—162, +32,0° (*c* 86); L-аргинил-L-глутаминовая к-та, 90, 202—205, +25,1° (*c* 18,5). С. Аваева

**34547. Окситоцин — первый синтетически полученный пептидный гормон. Ульрих** (Oxytocin — das erste synthetisch erhaltene Peptidhormon. Ullrich Wolfgang), Österr. Apoth.-Ztg, 1956, **10**, № 49, 750—751 (нем.)

Краткое изложение работ Дю-Виньо и Буассона по синтезу окситоцина.

**34548. L-Серилглицилглицин. Бэр, Маурукас, Кларк** (L-Serylglycylglycine. Baer Erich, Maurukas Jonas, Clarke Donald D.), Canad. J. Chem., 1956, **34**, № 9, 1182—1188 (англ.)

Двумя методами синтезирован L-серилглицилглицин (**I**). К смеси 48 *г* $NaHCO_3$, 100 *мл* воды, 75 *мл* эфира и 13,2 *г* хлоргидрата метилового эфира L-серина при охлаждении и перемешивании прибавляют 21 *мл* карбобензоксихлорида, перемешивание продолжают 2 часа при охлаждении и 30 мин. при ~20°. Водн. слой экстрагируют эфиром. К эфирным вытяжкам прибавляют пиридин, промывают водой, 2 н. HCl и высушивают. Эфир отгоняют в вакууме и получают метиловый эфир N-карбобензокси-L-серина, который растворяют в 100 *мл* 99%-ного спирта, прибавляют 4,7 *мл* $N_2H_4 \cdot H_2O$. Через 10 час. отфильтровывают N-карбобензокси-L-серингидразид (**II**), выход 54% (считая на серин), т. пл. 181°. К р-ру 13 *г* **II** в 60 *мл* лед. $CH_3COOH$ и 223 *мл* 0,5 н. HCl прибавляют при —5° насыщ. водн. р-р 3,9 *г* $NaNO_2$, выпадает N-карбобензокси-L-сериназид (**III**), выход 10,4 *г*, т. пл. 61—63° и затем 169—171°. 14,4 *г* глицилглицина переводят описанным для глицина методом (Miller H. K., Waelsch H., J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74**, 1092) в бензиловый эфир бензолсульфоната глицилглицина (выход 95%), к которому прибавляют 325 *мл* 99%-ного спирта, и пропускают ток HCl до растворения осадка. Затем выпадает хлоргидрат бензилового эфира

глицилглицина (**IV**), который отфильтровывают при охлаждении, выход 50%, т. пл. 159—161° (из 99%-ного сп.). **IV** получен также р-цией 2-*тио*-5-тиазолидона с бензиловым эфиром глицина в $CH_2Cl_2$. В суспензию 13 *г* **IV** в 130 *мл* сухого $CHCl_3$ пропускают сухой $NH_3$, осадок отделяют и от фильтрата отгоняют $CHCl_3$. Образовавшийся бензиловый эфир глицилглицина растворяют в 100 *мл* $CHCl_3$ и прибавляют к р-ру 10,4 *г* **III** в 200 *мл* сухого эфира. Через ~ 12 час. при 20° смесь охлаждают до —10°, осадок отделяют и промывают сухими $CHCl_3$ и эфиром; выход бензилового эфира N-карбобензокси-L-серилглицилглицина (**V**) 58% (считая на III), т. пл. 151—153° (из 99%-ного сп.). Для получения **V** по второму методу к смеси 14 *г* размельченных хлоргидрата метилового эфира глицина и 12,9 *г* $Ag_2O$ в 85 *мл* эфира прибавляют 15 капель воды и встряхивают 3 часа. Осадок отделяют и экстрагируют эфиром. К полученному эфирному р-ру метилового эфира глицина (выход 70%) при охлаждении прибавляют сухой эфирный р-р **III** (из 13 *г* **II**). Через 20 час. при 20° и 1 час при —10° отфильтровывают метиловый эфир N-карбобензокси-L-серилглицина (**VI**), выход 78,5%, т. пл. 100—101° (осажден. петр. эф. из этилацетата). 11,2 *г* **VI** и 4,5 *мл* $N_2H_4 \cdot H_2O$ в 100 *мл* 99%-ного спирта кипятят 1 час. Через 12 час. при ~ 20° отфильтровывают N-карбобензокси-L-серилглицингидразид (**VII**), выход 83,9%, т. пл. 186—187°. К р-ру 9,5 *г* **VII** в 65 *мл* лед. $CH_3OH$ и 325 *мл* 0,5 н. HCl прибавляют конц. водн. р-р 2,1 *г* $NaNO_2$, охлаждают до —5° и N-карбобензокси-L-сериглицинаэид экстрагируют охлажд. смесью эфира и этилацетата (1 : 1, 2 раза по 250 *мл*). Экстракты промывают охлажд. конц. водн. р-ром $NaHCO_3$, сушат $Na_2SO_4$ и прибавляют к сухому эфирному р-ру бензилового эфира глицина (из 9,2 *г* хлоргидрата). Через 6 час. при ~ 20° и 1 час при 0° осадок отделяют, растворяют в 10 *мл* 99%-ного спирта и осаждают **V** прибавлением эфира, выход **V** 62,7% (считая на **VII**), т. пл. 151—153°. Р-р 2 *г* **V** в 60 *мл* 80%-ной $CH_3COOH$ гидрируют с 0,2 *г* Pd-черни. Р-р упаривают, остаток растворяют в 10 *мл* воды и прибавляют 20 *мл* 99%-ного спирта. При —10° выпадает **I**, выход 91%, т. пл. 216° (разл.), $[\alpha]^{25}$ *D* + 32,5° (*c* 5,4; 1 н. HCl). С. Аваева

**34549. Синтез S-бензил-N-карбобензокси-L-цистеинил-L-тирозил-L-фенилаланил-L-глутаминил-L-аспарагина — производного пентапептида родственного вазопрессину. Кацояннис, Виньо** (Synthesis of S-benzyl-N-carbobenzoxy-L-cysteiyl-L -tyrosyl-L-phenylalanyl-L-glutaminyl-L-asparagine, a pentapeptide derivative related to vasopressin. Katsoyannis Panayotis G., Vigneaud Vincent du), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 17, 4482—4483 (англ.)

S-бензил-N-карбобензокси -L-цистеинил-L -тирозил-L-фенилаланил-L-глутаминил-L-аспарагин (**I**) синтезирован 2 путями: конденсацией S-бензил-N-карбобензокси-L-цистеинил-L-тирозина (**II**)-L-фенилаланил-L-глутаминил-L-аспарагином (**III**) и конденсацией S-бензил-N-карбобезокси-L-цистеина (**IV**) с L-тирозил-L-фенилаланил-L -глутаминил-L-аспарагином (**V**). 7,5 *г* хлорангидрида тозил-L-фенилаланина в 35 *мл* диоксана прибавляют порциями при охлаждении за 1 час к 6,2 *г* L-глутаминил-L-аспарагина и 2,6 *г* MgO в 50 *мл* воды при pH 8, встряхивают 20 мин., прибавляют 100 *мл* воды и доводят HCl до pH 2; выпавший осадок обрабатывают этилацетатом и переосаждают $KHCO_3$ из р-ра в HCl, выход тозил-**III** 70%, т. пл. 193—195°. К р-ру 1 *г* **II** в 6 *мл* очищ. тетрагидрофурана (**VI**) и 0,2 *г* триэтиламина (**VII**) прибавляют при перемешивании при —10° 0,28 *г* изобутилхлоркарбоната (**VIII**). Через 8 мин. прибавляют охлажд. р-р 0,85 *г* **III** и 0,22 *г* **VII** в 5 *мл* воды. Через 20 мин. при ~ 20° прибавляют эфир, осадок отделяют, суспендируют в 100 *мл* воды, подкисляют HCl; продукт отфильтровывают и обрабатывают этилацетатом, выход **I** 64%, т. пл. 214° (из 80%-ного водн. **VI**), $[\alpha]^{24}$ *D* —29° (*c* 1; $HCON(CH_3)_2$). К р-ру 1,35 *г* O,N-карбобензокси-L-тирозина (**IX**) и 0,3 *г* **VII** в 10 *мл* **VI** прибавляют при —10° 0,41 *г* **VIII** и через 10 мин. 1,28 *г* L-фенилаланил-L -глутаминил-L-аспарагина (**X**) и 0,32 *г* **VII** в 7 *мл* воды. Аналогично описанному выше выделяют O, N-дикарбобензокси - L- тирозил- L-фенилаланил -L-глутаминил-L-аспарагин (**XI**), выход 70,8%, т. пл. 219—220° (из 50%-ной HCOOH), $[\alpha]^{21}$ *D* —21° [*c* 1; $HCON(CH_3)_2$]. **XI** получен также из хлорангидрида **IX** и **X**, выход **XI** 30%. Суспензию 1 *г* **XI** в 20 *мл* 2 н. HBr в лед. $CH_3COOH$ нагревают 15 мин. при 65°; через 10 мин. (при ~20°) осаждают эфиром **V** · HBr, выход 90%, $[\alpha]^{21}$ *D* + 6,3° (*c* 1; вода), 360 *мг* **IV**, 105 *мг* **VII** в 4 *мл* **VI** конденсируют аналогично описанному выше с 143 *мг* **VIII** и затем с 677 *мг* **V** · HBr и 210 *мг* **VII** в 3 *мл* воды, получают **I**, выход 86,9%, т. пл. 214° $[\alpha]^{24}$ *D* —29° [*c* 1; $HCON(CH_3)_2$]. С. Аваева

**34550. D-глюкозилпроизводные протеинов. Михель, Клемер** (D-Glucosederivate von Proteinen. Micheel Fritz, Klemer Almuth), Chem. Ber., 1956, 89, № 5, 1238—1242 (нем.)

Протеины, так же как и аминокислоты, конденсируются с D-глюкозой (**I**) или α- или β-фосфатами глюкозы при медленном упаривании в эксикаторе (6—16 дней) водн. р-ров при pH 7,8—8,4 (с $NaHCO_3$ или без него). В результате последующего диализа при pH 3 и по аналогии с производными лизина установлено, глюкозидные остатки присоединяются в основном к ε-аминогрупе лизина и не гидролизуются к-тами. Изучение N,N′ -D-диглюкозида D,L-лизина (**II**) показало, что разб. к-тами легко отщепляется глюкозидный остаток от α-аминогруппы, однако поляриметрич. измерения кислых р-ров **II** показали, что частично отщепляется и второй глюкозидный остаток. Фракционным осаждением Na-соли **II** из метанольного р-ра эфиром получены 3 фракции одинакового состава, но с разным вращением: $[\alpha]^{18}$ *D* —34,5°, —26,5°, —19,4° (*c* 1; вода). После гидролиза этих фракций в воде или в разб. к-те получают соединения со следующим вращением: (соответственно): $[\alpha]$*D* — 4,8°; ±0° +3,8°. Моно-глюкозил-DL-лизин (**III**) получают из Na-соли **II** при стоянии 3 дня при ~20°, затем добавляют хлебопекарные дрожжи и оставляют на 4 дня при 33°, фильтруют через уголь, упаривают досуха при 35°, высушивают над $P_2O_5$, экстрагируют абс. $CH_3OH$ и высаживают **III** эфиром. Е. Чаман

**34551. Химическое строение нуклеопротеидов. Кувин** (Хемиска структура нуклеопротеида. Кувин Ивон), Гласник Хем. друштва, 1956, 21, № 2, 73—93 (сербо-хорв.; рез. франц.)

Обзор. Библ. 19 назв.

**34552. Аминоацильные производные нуклеозидов. Синтез $N_6$-аминоацильных производных 3-β-*d*-глюкопиранозилцитозина. Шабарова З. А., Прокофьев М. А.**, Докл. АН СССР, 1956, 109, № 2, 340—343

Разработан метод синтеза $N_6$-аминоацильных производных 3-*β*-*d*-глюкопиранозилцитозина (**Ia — в**). Хлоргидрат 3-*β*-*d*-глюкопиранозилцитозина (**II**) с $(CH_3CO)_2O$ превращался в пентаацетильное производное (**III**), которое при нагревании со спирт. HCl легко теряло одну $CH_3CO$-группу, превращаясь в тетраацетильное производное (**IV**). Последнее соединение с хлорангидридом фталилглицина (**V**) и смешанными ангидридами карбобензокси (КБЗ)-фенилаланина (**VI**) и КБЗ-фенилаланилглицина (**VII**) превращалось в **I**. Из **II** и смешанного ангидрида **V** получен пентафталилглицил-**II** (**VIII**). Из **II** с $(CH_3CO)_2O$ (4 часа, 50°) получено **III**, выход 90%, т. пл. 225° (из 80%-ного сп.). 1 *г* **III** в 20 *мл* спирта нагревают 30 мин. с 0,3 *мл* конц. HCl, упаривают в вакууме, остаток растворяют в абс.

спирте и на холоду выделяют IV. HCl, выход 65%, т. пл. 201° (переосаждение эф. из сп.). 0,2 *г* III в 10 *мл* диоксана и 0,1 *мл* трибутиламина (IX) нагревают 4 часа при 50° с 0,1 *г* V, упаривают в вакууме до $^1/_3$ объема и выливают на лед. Выход Ia 50%, т. разл. 152—153° (осажден. бзл. из петр. эф.). К смешанному ангидриду из 0,08 *г* V (в 4 *мл* $CHCl_3$ и 0,1 *мл* VIII) и 0,04 *мл* $ClCOOC_2H_5$ при 0° добавляют 0,2 *г* IV в 4 *мл* диоксана и 0.1 *мл* IX. Реакционную смесь оставляют

Ia R = $C_6H_4(CO)_2NCH_2CO$, R′ = $COCH_3$; б R = $C_6H_5CH_2OCONHCH(CH_2C_6H_5)CO$, R′ = $COCH_3$; в R = $C_6H_5CH_2OCONHCH(CH_2C_6H_5)CONHCH_2CONHCH_2CO$, R′ = $COCH_3$; II R = R′ = H; III R = R′ = $COCH_3$; IV R = H, R′ = $COCH_3$; VIII R = R′ = $C_6H_4(CO)_2NCH_2CO$

30 мин. в вакууме, сутки на холоду, упаривают в вакууме и прибавляют 5 *г* льда, выход Ia 60%. Аналогично из IV и VI получен Iб, выход 55%, т. пл. 143—145° (из бзл.-петр. эф.). К смешанному ангидриду из 0,12 *г* VII (в 5 *мл* диоксана и 0,11 *мл* IX) и 0,03 *мл* $ClCOOC_2H_5$ добавляют при 10° 0,15 *г* III в 0,5 *мл* воды, содержащей 0,012 *г* NaOH. Реакционную смесь держат 30 мин. в вакууме и сутки при 10°, упаривают в вакууме к остатку добавляют эфир. Масло отделяют и выливают на лед, выход Iв 42%, т. пл. 139—140° (осажден эф. из сп.). К смешанному ангидриду из 0,34 *г* V (в 5 *мл* $CHCl_3$ и 0,4 *г* IX) и 0,016 *мл* $ClCOOC_2H_5$ добавляют при 0° 0,1 *г* II в 0,5 *л* воды, содержащей 0,013 *г* NaOH. Реакционную смесь оставляют 30 мин. в вакууме, 3 часа на холоду, упаривают и добавляют 10 *г* льда, выход VIII 40%, т. пл. 239—240° (растворением в 25 *мл* $CHCl_3$ и упаривают до $^1/_3$ объема). Приведены УФ-спектры полученных в-в. С. Аваева

**34553. Выделение N-(D-2,3-диокси-*н*-пропил)-таурина из *Gigartina leptorhynchos*. Викберг** (Isolation of N-(D-2,3-dihydroxy-*n*-propyl)-taurine from *Gigartina leptorhynchos*. Wickberg Börje), Acta chem. scand., 1956, **10**, № 7, 1097—1099 (англ.)

Из 320 *г* красной водоросли *Gigartina leptorhynchos* (*Florideae*) экстракцией метанолом с последующей очисткой на амберлите выделен N-(D-2,3-диокси-*н*-пропил)-таурин или D-глицерилтаурин (I) (в виде внутренней соли), выход 420 *мг*, т. пл. 163,5—164,5° (из водн. сп.), $[\alpha]^{23}D$ —21° (вода). Отделение I от сопутствующих в-в — таурина (II), глицерина и следов мезоинозита, ламинитола и митилитола проводилось фракционным вымыванием экстракта, адсорбированного на угле, водн. спиртом. Строение I доказано его окислительным расщеплением ($NaJO_4$) с образованием II и 2 молей $CH_2O$, а также синтезом. Р-р 0,83 *г* изопропилиден-D-глицеринового альдегида, 1 *г* II и 8 *мг* коллоидной Pt в 14 *мл* воды гидрировали 100 час. (~ 20°, атмосферное давление), выход I 53%. Г. Лазурьевский

**34554. Пурины, пирамидины и глиоксалины. Часть II. Новый синтез некоторых пиримидиннуклеозидов. Ралф, Шоу** (Purines, purimidines, and glyoxalines. Part II. New syntheses of some pyrimidine nucleosides. Ralph R. K., Shaw G.), J. Chem. Soc., 1956, June, 1877—1880 (англ.)

Продолжены исследования по синтезу производных 5-цианоурацила, замещ. в 1,3 положениях (см. часть I, РЖХим, 1956, 35905). N-цианацетил-N-метилуретан (I) превращают в α-циан-β-этокси-N-этоксикарбонил-N-метилакриламид (II), который образует с $NH_3$ 5-циан-3-метилурацил (III). При взаимодействии II и α-циан-β-этокси-N-этоксикарбонилакриламида с глюкозиламинами получают соответственно 5-циан-3-метил-1-D-рибопиранозилурацил (IV), 5-циан-3-метил-1-D-ксилопиранозилурацил (V), 5-циан-3-метил-1-D-галактопиранозилурацил (VI), 5-циан-3-метил-1-D-глюкопиранозилурацил (VII) и 5-циан-1- -рибопиранозилурацил (VIII), 5-циан-1-D-ксилопиранозилурацил (IX), 5-циано-1-D-галактопиранозилурацил (X), 5-циан-1-D-глюкопиранозилурацил (XI), 5-D-циан-1,2-дезокси-D-глюкопиранозилурацил (XII). 43 *г* CN — $CH_2$ — COOH, 52,2 *г* N-метилуретана и 102 *г* $(CH_3CO)_2O$ нагревают на водяной бане 3 часа, выливают в 2 *л* воды, извлекают эфиром и разгоняют в вакууме. Выход N-ацетил-N-метилуретана 20 *г*, т. кип. 81—83°/21 *мм*, выход I 22,9 *г*, т. кип. 133°/1 *мм*. Р-р 0,26 *г* I в 5 *мл* спирта кипятят 30 мин. с 2—3 каплями анилина и выделяют 0,1 *г* цианацетиланилида, т. пл. 198°. Смесь 13 *г* I, 13 *г* этилортоформиата и 25 *мл* $(CH_3CO)_2O$ кипятят 1 час и разгоняют в вакууме. Выход II 14,3 *г*, т. кип. 160°/1 *мм*. 0,63 *г* II взбалтывают до растворения с 10 *мл* 3%-ного р-ра $NH_3$; при подкислении выпадает 0,25 *г* III, т. пл. 223° (из воды). а. Р-р 1,28 *г* II в 10 *мл* спирта нагревают с 0,84 *г* D-ксилозиламина (XIII), после частичного сгущения выпадает 0,8 *г* V, т. пл. 120° (из сп.), $[\alpha]^{20}D$ —17,2° (*c* 4,08); 0,25 *г* ксилозида было выделено из фильтрата. б. Смешивают 0,48 *г* II в 1 *мл* воды с 0,31 *г* XIII и выдерживают 5 мин.; затем сгущают до сиропа над $P_2O_5$ и выделяют 0,35 *г* V. Р-р 1,15 *г* II в 20 *мл* спирта осторожно нагревают с 0,74 *г* D-рибозиламином (XIV) до растворения. Р-р сгущают и выделяют 0,55 *г* IV, т. пл. 223° (из сп.), $[\alpha]^{20}D$ — 16,91° (*c* 2,36); дополнительно выделяют из спирт. р-ра эфиром 0,53 *г* IV. 1,5 *г* D-галактозиламина (XV), 1,9 *г* II в 10 *мл* спирта быстро нагревают до растворения; при охлаждении выпадает 1,78 *г* VI, т. пл. 240° (из сп., разл.), $[\alpha]^{20}D$ + 42,2° (*c* 4,26). 1,25 *г* D-глюкозиламина (XVI), 1,62 *г* II в 10 *мл* спирта греют до растворения; выделяют 1,1 *г* VII-моногидрата, т. пл. 204° (из сп.) $[\alpha]^{20}D$ + 13,4 (*c* 4,10). Р-р 1,41 *г* XIV в 30 *мл* воды и 2 *г* α-циан-β-этокси-N-этоксикарбонилакриламида (XVII) в 30 *мл* спирта выдерживают 1 час при ~ 20°; упаривают досуха, растворяют в 10 *мл* $H_2O$ и обрабатывают основным уксуснокислым свинцом. Выпавшую соль разлагают $H_2S$ в спирте и выделяют 0,96 *г* VIII, т. пл. 231° (из сп.), $[\alpha]^{20}D$ — 22,85° (*c* 7,26). 1,75 *г* XV нагревают с 2,12 *г* XVII в 15 *мл* спирта и выделяют 0,6 *г* X, как описано для VIII, т. пл. 254° (из сп.), $[\alpha]^{20}D$ + 50,2° (*c* 2,39). 1,79 *г* XVI в 20 *мл* спирта осторожно нагревают с 2,12 *г* XVII; выделяют 0,61 *г* X, как описано для VIII, т. пл. 240° (из сп.), $[\alpha]^{20}D$ + 44,2° (*c* 1,81). 1,49 *г* XIII смешивают с 2,12 *г* XVII в 20 *мл* спирта; выделяют 0,41 *г* IX, как описано для VIII, т. пл. 247° (из сп.), $[\alpha]^{20}D$ — 25,1° (*c* 2,38). 0,5 *г* XIII и 0,74 *г* XVIII нагревают 5 мин. при т-ре бани 110°; выделяют 0,1 *г* IX, как описано для VIII. Из 1,49 *г* XIII и 2,12 *г* XVII в 20 *мл* спирта, как описано для VIII, получают 0,5 *г* IX. Р-р 1 *г* хлоргидрата 2-амино-2-дезокси-D-глюкозы в 5 *мл* воды, 2,34 *мл* 2 н. NaOH и 0,98 *г* XVII в 10 *мл* спирта нагревают 15 мин. на водяной бане; выделяют 0,3 *г* XII-моногидрата, как описано для VIII (т. пл. 218°) (из сп.), $[\alpha]^{20}D$ + 67,6 (*c* 2,07). В. Шибнев

**34555. Неустойчивость фосфатидокислот. Олли** (Instability of the phosphatidic acids. Olley June), Chemistry and Industry, 1954, № 35, 1069—1071 (англ.)

Изучен гидролиз $ROCH_2CH(OR)CH_2OP(O)(OH)_2$ (I), где R = $C_{17}H_{35}$, в петр. эфире-85%-ном спирте. После хранения в лаборатории без особых предосторожностей 5 месяцев (образец А) I полностью гидролизуется (при встряхивании 600 *мг* со смесью петр. эфира и 85%-ного спирта; 1 : 1, по 200 *мл*) выделены RCOOH (II), выход колич. и смесь α- и β-глицерофосфорных к-т (ГФК). I, хранившийся в вакууме над $P_2O_5$, растворяют в 85%-ном спирте и обрабатывают петр. эфиром (1 : 1) через 1,5, 4 и 22 часа. По кол-ву выделившейся II вычисляют % гидролиза I (соответ-

ственно в %: ~ 23, ~ 65, 100). ГФК на 51% состоит из α-формы. pH 600 *мг* I в 200 *мл* 85%-ного спирта равно 3,1. В. Гиляров

**34556. Химия пробки. X. Формула феллоновой кислоты. Сеоане, Хиль-Гурбера, Рибас** (Quimica del corcho. X. Formula del acido fellonico. Seoane Eliseo, Gil-Gurbera Guillermo, Ribas Ignacio), An. Real soc. espanola fís y quím., 1953, **B49**, 145—152 (исп.)

Доказано, что феллоновая к-та (I) является 22-оксибегеновой к-той. Плавящаяся при 92—93° к-та Дрейка (Drake и др., J. Amer. Chem. Soc., 1941, 63, 617—620) после очистки по известному методу (Guillemanat, Strich, Bull. Soc. Chim., 1950, 860—861), т. пл. 96°. Анализом I и ее $CH_3$-эфира (II) подтверждена ф-ла $C_{22}$. Кислый метиловый эфир I, т. пл. 81—82° (из петр. эф.), получают омылением диэфира (III) 1 *экв* спирт. KOH. K-соль восстанавливают Na в абс. $C_2H_5OH$. K-соли к-т разделяют экстракцией $C_2H_5OH + C_6H_6$ (3 : 1) и получают феллогеновую к-ту (нерастворимая соль) и I (идентифицированы по смешанным т. пл. к-т, их ацетатов и II). III восстанавливают Na и $C_4H_9OH$ в кипящем $C_6H_6$ и получают доказандиол-1,22, т. пл. 105° (из лигр., т. кип. 90—105°). Идентифицирован с в-вом, полученным аналогично из II. Сообщение IX см. An. Real soc. española fís y quím., 1951, **B47**, 713. Chem. Abstrs, 1954, 48, № 15, 8728. P. M. L.

**34557. Химия пробки. XI. Ненасыщенные кислоты. Рибас, Сеоане** (Quimica del corcho. XI. Acidos no saturados. Ribas I., Seoane E.), An. Real. soc. española fís y quím., 1954, **B50**, № 12, 963—970 (исп.)

Достигнуто разделение ненасыщ. к-т (НК) пробки в виде их производных, причем описанные ранее в литературе субериновая и субероловая к-ты оказались смесью к-т. Установлено, что не менее 2,7% от веса пробки составляют НК, а в выделенных из нее жидких к-тах или «суберолине» их содержится ~ 30%. В пробке содержится ~ 1% *цис*-9-октадецендикарбоновой-1,18 к-ты (I) и 0,4% *транс*-9-октадецендикарбоновой-1,18 к-ты (II). Наличие I и II доказано гидроксилированием НК в щел. среде при низкой т-ре $KMnO_4$ или в кислой среде $H_2O_2$. Выделены два оптически не активных стереоизомера 9,10-диоксиоктадекандикарбоновой-1,18 к-ты: с т. пл. 158° (III), продукт окисления I, и флоионовая к-та (IV), т. пл. 124°, продукт окисления II. Их метиловые эфиры ($C_{20}H_{36}O_6$) соответственно имеют т. пл. 101° (V) и 76° (VI). Выделены также триоксистеариновые к-ты (ТК) с т. пл. 86° и 133°. Экстракцией 650 *г* измельченной пробки большим кол-вом спирто-бензольной смеси (1 : 1) при нагревании было извлечено 30,2 *г* восков (4,6% от исходной пробки). Деполимеризацию остатка проводили в водн. р-ре с расчетным кол-вом NaOH (75 *г*), с тимолфталеином, по описанной ранее методике (An. Real. soc. española fís. y quím., 1951, **B47**, 61). Полученную смесь к-т перенесли в воду и отделили насыщ. к-ты от НК дробной кристаллизацией из Са-солей из воды и спирта (ссылку см. выше) с последующей обработкой р-ра Са-солей НК (186 *г*) в 1 *л* спирта р-ром 80 *г* $(CH_3COO)_2Pb$ в 1,6 *л* спирта при нагревании. Получено 125 *г* не растворимой в горячем спирте. Pb-соли к-т, обогащенной НК. Эта соль была разложена разб. $HNO_3$, эфиром извлекли 44 *г* к-т, имеющих йодное число (ИЧ) 16 (по Ганусу). После нейтр-ции их р-ром 12 *г* поташа и разбавления р-ра до 6 *л*, было проведено окисление $KMnO_4$ при пониженной т-ре; р-р обесцветили $SO_2$. После центрифугирования осадок к-т растворили в 3 *л* воды, добавили $Ca(OH)_2$ до щел. р-ции, профильтровали горячий р-р, и осадок несколько раз проэкстрагировали холодной водой. Фильтраты подкислили HCl и получили 4,1 *г* сырой III; т. пл. после очистки 157—158° (из ацетона + 10% $CH_3COOH$). Действием на III р-ром $CH_2N_2$ в $CH_3OH$ с последующим разбавлением эфиром получен V, т. пл. 101° (из эфира + петр. эф.). Омылением последнего 2 н. р-ром KOH в спирте получена III, т. пл. 158° (из ацетона + 10% $CH_3COOH$). Строение III доказано также результатами определения гидроксильного числа и кол-ва α-гликольных OH-групп на 1 моль, действием $NaJO_4$ с превращением ее в полуальдегид азелаиновой к-ты и азелаиновую к-ту и другими р-циями. При окислении 13,33 *г* тех же к-т (с ИЧ 16) 30%-ной $H_2O_2$ (6 *мл*) в 43 *мл* лед. $CH_3COOH$, получено 0,5 *г* к-ты с т. пл. 117° (из ацетона и лед. $CH_3COOH$). Для очистки ее превратили в метиловый эфир действием $CH_2N_2$ и хроматографированием на $Al_2O_3$ (в смеси эфира с петр. эф.) выделили VI, т. пл. 76° (из разб. $CH_3OH$). Омылением VI получена IV, т. пл. 124°. Получен и ее *n*-бромфенацетат, т. пл. 151°. Подкислением 98 *г* полученной ранее Pb-соли к-т, растворимой в спирте, получено 62 *г* к-т с ИЧ 25,8—27,2 (по Ганусу) и эквивалентом 280. На 62 *г* жидких к-т в смеси содержится ~ 15 *г* НК. К р-ру 60 *г* К-соли этих к-т в 5 *л* воды при 0° добавили 1,6%-ный р-р $KMnO_4$ и избыток KOH для поддержания щелоч. р-ции. Р-р обесцветили $SO_2$, осадок к-т превратили в Са-соли, отфильтровали их и несколько раз извлекали водой, отбирая каждый раз по 2,5 *л* фильтрата. Подкислением отдельных порций фильтрата HCl были получены осадки к-т, которые подвергли дробной кристаллизации в виде Pb-солей. Для окончательной очистки выделенные к-ты превратили в метиловые эфиры и подвергли хроматографированию на $Al_2O_3$. Выделены III, IV и ТК с т. пл. 86° и 133° (из хлф.). Г. Карпов

**34558. Химия пробки. XII. 18-окси-9-октадеценовая к-та и ее производные. Рибас, Сеоане** (Quimica del corcho XII. Acido 18-hidroxi-9-octadecenoico y derivados. Ribas I., Seoane E.), An. Real. soc. española fís. y quím., 1954, **B50**, № 12, 971—976 (исп.)

В ходе разделения к-т пробки (ПР) в виде их солей установлено, что в ПР содержится ~ 2,1% непредельных к-т (НК), Ва-соли которых кристаллизуются из этанола. В жидких к-тах (ЖК) из ПР их 23%. Перегонкой метиловых эфиров НК получен концентрат 18-окси-9-октадеценовой к-ты (I), являющейся изомером рицинолевой к-ты. Содержание I в ПР 1%, а в ЖК 11%. Гидрированием ее метилового эфира (II) получена 18-оксиоктадекановая к-та (III), а гидроксилирование II дало 9,10,18-триоксистеариновую к-ту (IV). Из IV получен ее метиловый эфир (V). Стереоизомером IV является флоионоловая к-та (VI). Разделение к-т в виде солей необходимо для успеха последующей дистилляции эфиров. Разделение к-т ПР (900 *г*), включая выделение феллоновой, феллогеновой к-т, флоионовой к-ты (VII) и VI, проводили по описанной ранее методике (Zetzsche F., Sondekegger G., Helv. chim. acta, 1931, 632; An. Real soc. española fís. y quím., 1951, **B47**, 61). При этом получено 34,3 *г* смеси VI и VII. Не растворимые в воде Са-соли были разложены HCl при охлаждении и продукты, не содержащие уже VI и VII, были извлечены эфиром. Получено 118 *г* к-т, которые растворили в 600 *мл* спирта и нагрели с р-ром 85 *г* $(CH_3COO)_2Pb$ в 500 *мл* спирта и 1 *мл* $CH_3COOH$. После горячего фильтрования получено 59 *г* нерастворимой Pb-соли; из фильтрата получили 13 *г* не растворимой в спирте на холоду соли. После удаления спирта в вакууме остаток разложен 2 н. $HNO_3$ (под слоем эфира, при охлаждении). Получено 60 *г* к-т; их р-р в 500 *мл* спирта был нейтрализован 2 н. спирт. р-ром KOH (86,8 *см*), к нему добавили р-р 21,6 *г* $BaCl_2$ в 60 *мл* воды. Осадок (617 *г*) трижды нагревали с 1000 *мл*, 800 *мл* и 500 *мл* спирта и фильтро-

вали при нагревании. После охлаждения и перекристаллизации получено 25 *г* чистой Ва-соли, что соответствует 19 *г* свободных к-т. Их эквивалент 276,4 и 275,9; ИЧ (по Ганусу) 52,0 и 55.8. К р-ру 9,2 *г* к-т в 150 *г* эфира при 0° добавляли р-р $CH_2N_2$ в эфире до появления желтой окраски. Получено 9,6 *г* продукта, из которого перегонкой выделено 4,2 *г* концентрата **II**, т. кип. 170—174°/0,5 *мм*. Гидрированием его (в $CH_3OH$ с $PtO_2$) получен метиловый эфир **III**, т. пл. 63° (из петр. эф.); омыление его дало **III**, т. пл. 87—88° (из хлф.). Окисление **II** $KMnO_4$ в щел. среде с последующим извлечением продукта в виде Са-соли дало **IV**, т. пл. 133° (из ацетона с 12% $CH_3COOH$). Эквивалент ее 338. Действием $CH_2N_2$ на **IV** получен **V**, т. пл. 108° (из ацетона). Строение **IV** доказано окислением $HJO_4$: получен 9-оксипеларгоновый альдегид и его производные. Г. Карпов

**34559. Гризеовиридин. Часть III. Расщепление до 10-аминодекановой кислоты и другие реакции. Эймс, Боуман** (Griseoviridin. Part III. Degradation to 10-aminodecanoic acid, and other reactions. Ames D. A., Bowman R. E.), J. Chem. Soc., 1956, Aug., 2925—2928 (англ.)

При гидрировании диацетата октагидродетиогризеовиридина (**I**) в HCl (к-те) с $PtO_2$ образуется аланин (**II**), 10-аминодекановая к-та (**III**), а также два амина и одна аминокислота; последние три в-ва не выделены; **III** выделена противоточным распределением, т. пл. 183—186° (из $CH_3OH$) При кипячении с конц. HCl **I** дает 2 моля **II**. Восстановительным гидролизом **I** (кипячение с амальгамированным Zn и HCl (к-той) получено 10-амино-*x*-оксидекановая к-та (**VI**; положение НО-группы не установлено), т. пл. 189—191° (из сп.). В $CH_3COOH$ над Pt **IV** не гидрируется. При взаимодействии гризеовиридина (**V**) с $HClO_4$ в диоксане образуется перхлорат **V**, $C_{22}H_{29}O_7N_2S \cdot HClO_4$ (**VI**), т. разл. ~ 200° (из $CH_3OH$). Приведены данные УФ- и ИК-спектров **VI**. При хроматографировании на бумаге $R_f$: **III** 0,6 (*н*-бутанол-вода-$CH_3COOH$; 4 : 5 : 1); **IV**, 0,6 (*н*-бутанол-вода-$NH_4OH$, [*d* 0,88]; 6 : 5 : 1); для выделения **III** и **IV** из реакционных смесей методом противоточного распределения применены те же смеси р-рителей. Предполагается наличие в молекуле **V** группировок $> NCH_2[C_5(OH)]CHOHC(=CHCO—)OCH-(CH_3)CH_2CH=CHCO—$ и $NC(CH_3)(CO—)SCH_2CH(CO—)-N$, вероятно образующих трициклич. систему. Часть II см. РЖХим, 1957, 11863. А. Лютенберг

**34560. Синтез массои-лактона и его гомологов. Часть II. Синтез лактона нонен-1-ол-4-карбоновой-1 кислоты (массои-лактон). Абе, Сато** [Studies on the synthesis of massoi-lactone and its homologues. Part II. Synthesis of nonen-1-ol-4-carboxylic acid-1-lactone (massoi-lactone) (В оригинале nonyn-1-ol-4-carboxylic acid). Abe Shigehiro, Sato Kikumasa], Bull. Chem. Soc. Japan, 1956, 29, № 1, 88—90 (англ.)

Массои-лактон (**I**) синтезирован подобно его высшему гомологу (см. часть I, РЖХим, 1956, 32390). Из $CH{\equiv}CCH_2OH$ и $PBr_3$ получен пропаргилбромид, выход 75,8%, $n^{20}D$ 1,4952, $d_4^{20}$ 1,5970. При конденсации последнего (45 *г*) с 45 *г* *н*-гексаналя в $C_6H_6$ + эфир в присутствии 30 *г* Zn-пыли образуется нонен-1-ол-4 (**II**), выход 47,2%, т. кип. 72—73°/6 *мм*, $n^{20}D$ 1,4480, $d_4^{20}$ 0,8682. К Mg-комплексу из 6 *г* Mg и 17 *г* $C_2H_5Br$ добавляют р-р **II** в $C_6H_6$; после прекращения выделения $C_2H_6$ реакционную массу с 100 *г* твердой $CO_2$ встряхивают в автоклаве (20°, 20 *ат*, 24 часа), разлагают 15%-ной $H_2SO_4$, выделяют нонин-1-ол-4-карбоновую-1 к-ту (**III**), выход 44,8%, плавится при ~ 20°. Частичным гидрированием **III** в $CH_3OH$ с $Pd/BaSO_4$ (20°) получают **I**, выход 70%, т. кип. 147—149°/8 *мм*, $n^{20}D$ 1,4669, $d_4^{20}$ 0,9787. Г. Челпанова

**34561. К вопросу о реакции коевой кислоты с цианистым калием. Вудс** (Concerning the reaction of kojic acid with potassium cyanide. Woods L. L.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 6, 1702—1703 (англ.)

При действии KCN на коевую к-ту (**I**) в р-цию вступает карбонильная группа с образованием К-соли циангидрина, дающей при подкислении 2-оксиметил-4-циан-1,4-пиран-4,5-диол (**II**). **II** сохраняет фенольный характер (окрашивание с $FeCl_3$) и дает *трис*-эфир (**III**) с $C_6H_5NHCOOH$. При гидролизе **II** вместо соответствующей к-ты образуется соединение, являющееся по мнению автора, лактидом, т. пл. 156° (из сп.). 6,5 *г* KCN растворяют при размешивании в 100 *мл* абс. $CH_3OH$ (0°) и прибавляют сразу 14,2 *г* **I**; смесь взбалтывают, оставляют стоять (0°, ~ 12 час.), размешивают с разб. р-ром $CH_3COOH$ в абс. спирте и охлаждают. Отфильтрованный остаток высушивают на воздухе, перекристаллизовывают из спирта, подкисленного HCl; выход **II** 11,3 *г*, т. пл 160° (из абс. сп.). 1 *г* **I**, 2,2 *г* $C_6H_5ONC$, 70 *мл* $C_6H_6$ и 1 *мл* $C_5H_5N$ кипятят 30 мин., фильтруют и оставляют стоять (~ 12 час.); выход **III** 2,5 *г*, постепенно разлагается > 208°. При обработке 5 *г* **II** избытком $SOCl_2$ замещается хлором лишь гидроксил 2-оксиметильной группы. Выход 2-хлорметильного производного (**IV**) 3,6 *г*, т. пл. 166° (из воды). При гидролизе CN-группы **IV** образуется 2-(хлорметил)-4,5-диокси-1,4-пиран-4-карбоновая к-та (**V**), т. пл. 167—168° (из абс. сп.). Декарбоксилирование **V** приводит к 2-хлорметил-5-окси-1,4-пирону; после возгонки т. пл. 166—167°. При ацетилировании **II** образуется триацетильное производное, т. пл. 99—100° (из $C_6H_6$). Кипячение (2 часа) смеси 2 *г* $C_6H_5COCH_2Br$, 1 *г* $NaHCO_3$, 2 *г* **II** в 40 *мл* спирта с последующим разбавлением 120 *мл* воды приводит к фенациловому эфиру **II**, т. пл. 150° (из $C_6H_6$). Р. Топштейн

**34562. О веществах, выделенных из *Chimaphila corymbosa* Pursh. Структура химафиллина. Сообщение II. Модика, Тира** (Su sostanze estratte da *Chimaphila corymbosa* Pursh.: struttura della chimafillina. Nota II. Di Modica Gaetano, Tira Sergio), Gazz. chim. ital., 1956. 86, № 4, 234—239 (итал.)

Установлена структура химафиллина (**I**), выделенного из *Chimaphila corymbosa* Pursh. При окислении 998 *мг* **I** посредством 5 *мл* $HNO_3$ (*d* 1,4; в 10 *мл* воды (нагревание 18 час. при 120°) получено 178 *мг* тримеллитовой к-ты, которая выделена после промывания реакционной смеси $CHCl_3$ экстракцией смесью эфира-этилацетата, 1 : 1. Окисление 200 *мг* **I** в метаноле в присутствии 30 *мл* 0,1 н. метанольного NaOH посредством 4 *мл* 30%-ной $H_2O_2$ (кипячение 1 час) привело к 50 *мг* 4-метилфталевой к-ты. **I** дает с диэтиловым эфиром малоновой к-ты, циануксусным эфиром и ацетоуксусным эфиром в присутствии $NH_4OH$ цветные р-ции, типичные для 2-метил-1,4-нафтохинона. При восстановлении **I** в спирте посредством $SnCl_2$ в конц. HCl (кипячение) образовался продукт, который после ацетилирования ($(CH_3CO)_2O$ + $CH_3COONa$, кипячение) дал диацетат $C_{16}H_{16}O_4$, т. пл. 91°. Восстановление **I** в конц. HCl амальгамой Zn (кипячение 21 час.) привело к 2,7-диметилнафталину. На основании полученных результатов **I** приписана структура 2,7-диметил-1,4-нафтохинона. **I** обладает по отношению к *Staph. aureus* и *B. subtilis* антибактериальным действием, в два раза меньшим действия пенициллина. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1954, 30671. Л. Яновская

**34563. О новом синтезе формононетина и подтверждение идентичности его с биоханином В. Бос** (A note on a new synthesis of formononetin and confirmation of its identity with biochanin B. Bose

J. L.), J. Scient. and Industr. Res., 1956, **(B — C) 15**, № 6, B325—B326 (англ.)

Синтезирован ранее описанным способом (Venkataraman, Curr. Sci., 1949, **18**, 373) с хорошим выходом формононетин (I). 0,1 *г* 2,4-диоксифенил-4-метоксибензилкетона в 2 *мл* сухого пиридина с 2 каплями пиперидина и 0,2 *мл* $CH(OC_2H_5)_3$ кипятят 8 час., выход I 62 *мг*, т. пл. 256—257° (из сп.). Подтверждена прямым сопоставлением идентичность I с биоханином B.

М. Линькова

34564. **1-(*n*-хлорфенил)-2,2,2-трихлорэтанольный эфир хризантемовой кислоты. Вейхет** (1-*p*-chlorfenyl-2,2,2-trichlorethanoloyý ester kyseliny chrysanthemové. Weichet J.), Chem. listy, 1956, **50**, № 5, 839—840 (чеш.)

Взаимодействием смеси хлорангидридов *dl-цис-* и *М-транс-*хризантемовой к-т с 1-(*n*-хлорфенил)-2,2,2-трихлорэтанолом (I) в $C_6H_6$-пиридине получен 1-(*n*-хлорфенил)-2,2,2-трихлорэтиловый эфир хризантемовой к-ты $C_{18}H_{20}O_2Cl_4$, выход 68%, т. кип. 150—185°/0,2—0,3 *мм*; смесь всех возможных стереоизомеров. Фракция т. кип. 178—185°/0,2 *мм*, $n^{20}D$ 1,5350, обладает гораздо более слабым инсектицидным действием, нежели исходный I. Хроматографированием на $Al_2O_3$ эта смесь разделена на фракции $n^{20}D$ 1,5410—1,5412 и $n^{20}D$ 1,4520—1,4522. Обе фракции представляют собой бесцветные вязкие жидкости.

Jaromír Plešek

34565. **Синтез некоторых эфиров салигенина. Хромечек** (Synthesa některých etherů saligeninu. Chromeček Richard), Chem. listy, 1955, **49**, № 12, 1851—1855 (чеш.)

Из 3,5-дибром-2-оксибензилбромида (I) были приготовлены кипячением с соответственными замещ. спиртами в присутствии $BaCO_3$ 3,5-дибром-2-оксибензилалкилэфиры. В качестве побочного продукта при кратковременном гидролизе получают 3,5-дибромсалигенин (II), который выделяют из реакционной смеси осаждением петр. эфиром с последующей отгонкой эфира. Дибромэфиры затем отгоняют в высоком вакууме без разложения до 200°. Отщеплением галоидов у дибромэфиров действием водорода над скелетным Ni (при 17—20°) в присутствии эквимолекулярного кол-ва р-ра NaOH в метаноле были получены 2-оксибензилалкилэфиры. Продукты были выделены в виде Na-солей, из которых действием $CO_2$ выделяют свободные простые эфиры салигенина — бесцветные жидкости, перегоняются в вакууме без разложения, при высоких т-рах разлагаются с образованием смолы и соответствующего спирта. 6,90 *г* I кипятят со 100 *мл* безводн. $CH_3OH$, прибавляют 3 *г* $BaCO_3$, нагревают 8 час., охлаждают, фильтруют и в фильтрат добавляют 150 *мл* эфира. Осажденный $BaBr_2$ отфильтровывают, а спирт с эфиром отгоняют в вакууме. Выделенное масло растворяют в петр. эфире, из которого после стояния (~ 12 час.) выделяют II. Фильтрат после отделения II сгущают и перегоняют. Получают 3,5-дибром-2-оксиоксибензилметиловый эфир, выход 99% сырого продукта, т. кип. 98—100,5°/0,03 *мм*, $n^{20}D$ 1,6040. Бензоат, т. пл. 93—94° (из сп.); 4-нитробензоат $C_{15}H_{11}O_5NBr_2$, т. пл. 126, 5° (из сп.). Аналогично получают: 3,5-дибром-2-оксибензилэтиловый эфир, выход 80%, т. кип. 105—106°/0,02 *мм*, $n^{20}D$ 1,5895; 4-нитробензоат, т. пл. 113,5—114° (из сп.); 3,5-дибром-2-оксибензил-*н*-пропиловый эфир, выход 89%, т. кип. 123—124°/0,05 *мм*, $n^{20}D$ 1,5772; 4-нитробензоат, т. пл. 66,5—67,5° (из сп.); 3,5-дибром-2-оксибензилизопропиловый эфир, выход 76%, т. кип. 106—108°/0,02 *мм*, $n^{20}D$ 1,5765; 4-нитробензоат $C_{17}H_{15}O_5NBr_2$, т. пл. 90—90,5° (из сп.); 3,5-дибром-2-оксибензил-*н*-бутиловый эфир, выход 95%, т. кип. 115—118°/0,02 *мм*, $n^{20}D$ 1,5625; 3,5-динитробензоат, т. пл. 109,5—110° (из ацетона, $CH_3OH$, лигр.); 3,5-дибром-2-оксибензил-*трет*-бутиловый эфир, выход 90%, т. кип. 111—112°/0,02 *мм*; 4-нитробензоат, т. пл. 79—80,5° (из сп.). К 0,01 моля 3,5-дибром-2-оксибензилметилового эфира прибавляют равное по весу кол-во скелетного Ni и 8 *мл* 10%-ного NaOH в метаноле, гидрируют 15—20 мин., от смеси отгоняют метанол и водн. остаток насыщают $CO_2$. Полученное масло экстрагируют эфиром, сушат $CaCl_2$ и отгоняют. Получен 2-оксибензилметиловый эфир, выход 48%, т кип. 66°/2,1 *мм*, $n^{20}D$ 1,5345; 3,5-динитробензоат, т. пл. 84,5—85,5° (из сп.-$CH_3COOH$). Аналогично получены (указаны соответственно выход в %; т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$): 2-оксибензилэтиловый эфир, 51, 69—70/1.7, 1,5208; 3,5-динитробензоат, т. пл. 85° (из сп.), 2-оксибензил-*н*-пропиловый эфир, 72 55/0,2, 1,5510; 3,5-динитробензоат, т. пл. 72—72,5° (из $CH_3OH$); 2-оксибензилизопропиловый эфир, 62, 51—53/0,3, 1,5090; 3,5-динитробензоат, т. пл. 80° (из $CH_3OH$); 2-оксибензил-*н*-бутиловый эфир, 74,55—57/0,02, 1,5067; 3,5-динитробензоат, т. пл. 64,5° (из $CH_3OH$); 2-оксибензил-*трет*-бутиловый эфир, 65, 50—52/0,02, 1,5050 (третичный бутиловый эфир, ввиду его плохой растворимости в метаноле, получают в среде этанола): 3,5-динитробензоат, т. пл. 89,5—90° (из $CH_3OH$).

B. Meloun

34566. **Встречающиеся в природе метилбензохиноны. Рао, Сешадри** (Naturally occurringmethyl benzoquinones. Rao K. R., Seshadri T. R.), J. Scient. and Industr. Res., 1956, **(B — C) 15**, № 4, B208 (англ.)

Найденные в антибиотике гонилептидине 2,3-диметил-, 2,5-диметил (I) и 2,3,5-триметил-1,4-бензохиноны, после восстановления до хинолов, могут при конденсации с фитолом дать токоферолы. I и 2-метил-1,4-бензохинон обладают значительной антитуберкулезной активностью (2 γ/*мл*). Приведены соображения авторов относительно возможного биогенеза токоферолов.

Л. Фельдштейн

34567. **Антрахиноновый и антроновый ряды. Часть XX. Простой синтез луцидина и муньистина. Айянгар, Венкатараман** (Anthraquinone and anthrone series. Part XX. A simple synthesis of lucidin and munjistin. Ayyangar N. R., Venkataraman K.), J. Scient. and Industr. Res., 1956, **(B — C) 15**, № 7, B359—B362 (англ.)

В продолжение прежних работ (см. часть XIX РЖХим, 1956, 22470) оксиметилированием 1,3-диоксиоксиантрахинона (ксантопурпурина) (I) получен луцидин (1,3-диокси-2-оксиметилантрахинон) (II), который действием $Ag_2O$ окислен до муньистина (1,3-диоксиантрахинонкарбоновой-2 к-ты) (III), а действием $MnO_2$ — до 1,3-диоксиантрахинональдегида-2 (IV). Взаимодействием II с $N_2O_4$ получен 1,3-диокси-2,4-динитроантрахинон (V). К р-ру 5 *г* I в 5%-ном NaOH при 20—25° прибавляют 3 *мл* 35—37%-ного $CH_2O$, через 12 час. осадок растворяют в 200 *мл* воды и добавлением 5%-ной HCl выделяют II, выход 4,6 *г*, с. пл. > 330° (из диоксана); триацетат, т. пл. 175° (из сп.); трибензоат, т. пл. 205° (из лед. $CH_3COOH$). К $Ag_2O$ (из 1,36 *г* $AgNO_3$) добавляют 1,36 *г* NaOH и 1 *г* II (т-ра 75°), размешивают 1 час, фильтруют, горячий фильтрат подкисляют и получают III, выход 0,45 *г*, т. пл. 232° (из водн. $CH_3COOH$). Кипятят 16 час. 1,7 *г* II и 3,5 *г* $MnO_2$ в 300 *мл* $C_6H_6$ фильтруют горячим и из фильтрата выделяют IV, выход 0,9 *г*, т. пл. 220° (из лед. $CH_3COOH$); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 355—356° (из $C_6H_5NO_2$). К 0,2 *г* II в 15 *мл* $CHCl_3$ при 0° добавляют 0,8 *мл* $N_2O_4$, выдерживают 15 мин. при 0° и ~ 12 час. при ~20° и получают V, выход 0,13 *г*, т. пл. 251° (из лед. $CH_3COOH$).

Р. Журин

34568. **Неподин щавеля тяньшанского «*Rumex tianschanicus A. Los.*» и щавеля конского «*Rumex***

*confertus Willd*». **Тараскина К. В., Чумбалов Т. К.**, Вестн. АН КазССР, 1956, № 7, 107—111

Из корней щавеля описанной ранее методикой (РЖХим, 1957, 23221) с вымыванием из $MgCO_3$ 5%-ным р-ром NaOH выделен неподин (I), $C_{18}H_{16}O_4$, выход 0,17—0,26%. I является метилэтилдиоксифлавоном. Получены производные I (приведены выход в % и т. пл. в °С): диацетат, 76, 196—178 (из петр. эф.); дибензоат, 70,2, 189 (из абс. сп.); диметиловый эфир (с $CH_2N_2$), 71,3, 78 (из абс. сп.); дибутиловый эфир (с $C_4H_9J + Ag_2O$), 53,5, 145—146 (из петр. эф.). Продукт конденсации I в 33,3%-ном р-ре NaOH с $ClCH_2COOH$ (в оригинале — «феноксиуксусное производное». *Прим. реф.*), т. пл. 152—153°. При сплавлении I с KOH получены неидентифицированные фенолокислота и фенол; последний (не резорцин и не пирогаллол) содержит OH-группы в метаположении.

В. Некрасов

34569. **Флавоноидные гликозиды из *Dahlia variabilis*. II. Гликозиды желтых разновидностей Pius IX и Coton. Нудстрём, Суэйн** (The flavonoil glucosides of *Dahlia variabilis*. II. Glycosides of yellow varieties «Pius IX» and «Coton». Nordström C. G., Swain T.), Arch. Biochem. and Biophys., 1956, 60, № 2, 329—344 (англ.)

500 *г* лепестков желтой *D. variabilis* Pius IX с удаленными белыми кончиками экстрагируют спиртом (0°, 4 недели, 2 раза). К упаренному в вакууме до 100 *мл* экстракту добавляют 500 *мл* воды, пигменты адсорбируют на смеси уголь + целит (1 : 9) извлекают горячим 70%-ным спиртом, гидролизуют 2 н. $H_2SO_4$ (100°, 2 часа), агликоны извлекают этилацетатом, хроматографируют из ацетона на магнесоле + целит с проявлением ацетоном. Выделены 2,4,4′-триоксихалкон (I) и 3′,4′,6-триоксиаурон (II) — «сульфуретин», выход 0,54 *г*, т. пл. 312° (разл., из разб. сп.). Из лепестков Coton (см. сообщение I, РЖХим, 1954, 37765) выделены (в скобках содержание в *мг* на *г* лепестков): 4-глюкозид I (1,6); 4-диглюкозид I (4,8); 4-глюкозид бутеина (4,7); 7-глюкозид ликвиритигенина (2,0) и 7-диглюкозид ликвиритигенина (6,4); II (0,1); 6-глюкозид II (1,4); 6-диглюкозид II (0,4). Приведены данные УФ-спектров частично метилированных агликонов. Синтезированы (в скобках т. пл): II (315°, разл.); 6-окси-3′,4′-диметоксиаурон (221—222°); 4′-бензилокси-6-окси-3′-метоксиаурон (259—260°); 4′-бензилокси-3′,6-диметоксиаурон (170—171°); 4′-окси-3′,6-диметоксиаурон (196—197°); 7-окси-3′,4′-диметоксифлаволон (141—142°); 4-окси-2,3′4′-триметоксихалкон (194—195°); 4′-окси-2,3′,4-триметоксихалкон; 4′-окси-2,4-диметоксихалкон (143—144°); 4-окси-2,4′-диметоксихалкон (136—137°) и ацетат последнего (111—112°). Все т-ры плавления исправлены.

Г. Челпанова

34570. **Выделение некоторых веществ из подофилла (*Podophyllum peltatum* L.) и замечания об их строении. Бартек, Потешилова, Машинова, Шантавый** (Isolace některých látek z Resina podophylli (*Podophyllum peltatum* L.) a příspěvek k jejich konstituci. Bartek Josef, Potěšílová Helena, Mašínová Vlasta, Šantavý František), Chem. listy, 1955, **49**, № 10, 1550—1560 (чеш.); Сб. чехосл. хим. работ, 1956, **21**, № 2, 392—404 (нем.; рез. русс.)

Из подофилла (*Podophyllum peltatum* L.) различных районов сбора были выделены хроматографированием на $Al_2O_3$ в-ва: подофиллотоксин (I), β-пельтатин-А (II), α-пельтатин-А (III) и пикроподофиллин (IV). Кроме того, было выделено в-во с т. пл. 302—307°, предварительно обозначенное, как в-во Р-1 (V) и смесь фитостеринов. Ацетилированием некристаллич. хроматографич. фракций с последующим хроматографич. разделением их были выделены диацетилдиметилпикроподофиллин (VI), диацетил-α-пельтатин-В (VII), тетраацетил-1-О-β-D-глюкопиранозилпикроподофиллин (VIII) и в-во, обозначенное Р-2 (IX), т. пл. 220—222°. IX, очевидно, идентично с пентаацетил-α-пелтатинглюкозидом, выделенным Штоллем и сотрудниками (РЖХим, 1957, 4580). Для определения отдельных в-в были применены цветные р-ции с 80%-ной $H_2SO_4$. Физ-хим. константы I—III и производных В-ряда всех трех в-в сходны с данными более ранних авторов, за исключением Пресса и Брэна (РЖХим, 1955, 31789). В результате изучения в-в I—III и их производных были подтверждены ф-лы предложенные Хартуэллом (РЖХим, 1955, 18888) и опровергнуты гипотезы Пресса и Брэна (ссылку см. выше) о строении этих в-в. Опыт А. К 100 *г* подофилла и 130 *мл* этанола на кипящей водяной бане прибавляют 1100 *мл* безводн. $C_6H_6$, через 2 дня отфильтровывают и фильтрат сгущают в вакууме, выход 72 *г*. Хроматограмма IА. (50 *г* в-ва, 1500 *г* $Al_2O_3$, фракции по 500 *мл*). Из фракций 6—8 (р-ритель эф. хлф, 9 : 1) выделяют смесь фитостеринов, выход 0,32 *г*, т. пл. 140—142° (из $CH_3OH$), $[\alpha]^{21}D$ — 35,9±2° (*c* 0,991, хлф.). Из фракций 11—21 (эф. хлф., 1 : 1, и хлф.) выделяют I, выход 5,6 *г* т. пл. 115—117° (из $CH_3COOC_2H_5$), $[\alpha]^{21}D$ 131±3° (*c* 0,821; хлф.). Из фракций 23—24 (хлф.; хлф. + $CH_3OH$, 99 : 1) выделяют II, выход 5,2 *г*, т. пл. 240—242° [из этилацетата (ЭА)], $[\alpha]^{20}D$ —122±2° (*c* 1,01, хлф.). Из фракций 37—46 (хлф. + $CH_3OH$, 96 : 4 и 96 : 8) выделяют III, выход 7,4 *г*, т. пл. 240—243° (из ЭА + эф.) $[\alpha]^{20}D$ —123±2° (*c* 0,978; хлф.). Фракции 47 и последующие не кристаллизуются. Фракция 49 и последующие не растворяются в ЭА. Эти фракции ацетилируют и разделяют хроматографически. Хроматограмма 2А: 8,6 *г* ацетилированных в-в, 200 *г* $Al_2O_3$, фракции по 400 *мл*. Из фракции 8 (эф.+ хлф., 2 : 1) выделяют VI, выход 15 *мг*. т. пл. 203—205° (из ЭА). Из фракций 10—14 (эф. хлф., 1 : 1, хлф.) выделяют VIII, выход 120 *мг*, т. пл. 266—268°, $[\alpha]^{21}D$ —3±2° (*c* 1,032; хлф.). Опыт Б. Из $CHCl_3$ вытяжки подофилла выделяют 65 *г* стекловидной смолы, которую подвергают хроматографич. разделению. Хроматограмма IВ: 50 *г* в-ва, 1500 *г* $Al_2O_3$, фракция по 50 *мл*. Из фракций 23—25 (эф.+ хлф., 1 : 1), кроме смеси фитостеринов и в-в I—III, выделяют IV, выход 0,05 *г*, т. пл. 226—228°, $[\alpha]^{20}D$ +7±2° (*c* 0,328; хлф.). Из фракций 51—58 (хлф.+ $CH_3OH$, 84 : 16 и 70 : 30) выделяют V, выход 0,20 *г*, т. пл. 302—307° (из $CH_3OH + CHCl_3$ + ЭА). Из фракций 59—62 (200 *мг*) после ацетилирования и хроматографич. разделения (хлф.+ эф., 2 : 1) выделяют IX, выход 5 *мг*, т. пл. 220—222°. Опыт В. Из 100 *г* подофилла получили $CHCl_3$-вытяжку и из нее после размешивания с 4% $NaHCO_3$ выделяют некристаллизующиеся составные части кислотного характера. В-ва нейтр. и фенольного характера выделяют, как и в опытах А и Б. Были получены те же в-ва. Фракции, вымытые смесью $CHCl_3 + CH_3OH$ (70 : 30) и чистым $CH_3OH$, соединяют и ацетилируют. После хроматографич. разделения (эф.+ хлф., 9 : 1) выделяют VII с незначительным выходом, т. пл. 255—256°, $[\alpha]^{20}D$ —12±3° (*c* 0,576; хлф.). I—III содержат γ-лактонный цикл, что было доказано значением $\lambda_{макс}$ 1774 $см^{-1}$ и определением лактонных групп. I—III легко эпимеризуются с образованием производных В-ряда. При ацетилировании не наблюдается изомеризации, если р-ция не ведется при т-ре кипения $(CH_3CO)_2O$. II и III образуют идентичные продукты метилирования при действии $CH_2N_2$ с т. пл. 164—165°, $[\alpha]^{23}D$ —120±3° (*c* 1,02; хлф.). Аналогично X и XI дают идентичный продукт метилирования с т. пл. 185—186°, $[\alpha]^{20}D$ +10±3° (*c* 1,00; хлф.). При гидрировании I, II, III, X, XI на $Pt/PtO_2$ в лед. $CH_3COOH$ выделяются только исходные в-ва.

L. Novotný

**34571. О возможной идентичности биоханина А и пратенсола. Б о с** (A note en the possible identity of biochanin A and pratensol. B o s e J. L.), J. Scient. and Industr. Res., 1956, **(B—C) 15, № 6**, B324—B325 (англ.)

На основании сопоставления данных анализа и т-р плавления ацетильного производного пратенсола (I) (Power, Salway, J. Chem. Soc., 1910, **97**, 231) и биоханина А (II) и т-р плавления продуктов гидролиза I и II NaOH и $Na_2CO_3$ сделано предположение об идентичности I со II. Дополнительным подтверждением идентичности является выделение II также из красного клевера. М. Линькова

**34572. Гидроптеридины. Часть II. Формилпроизводные некоторых 5,6,7,8-тетрагидроптеридинов. Л и с т е р, Р а м и д ж, К о у т с** (Hydropteridines. Part II. Formyl derivadives of some 5:6:7:8-tetrahydropteridines. L i s t e r J. H., R a m a g e G. R., C o a t e s E.), J. Chem. Soc., 1954, Dec., 4109—4113 (англ.)

Синтезированы 5-формилпроизводные некоторых 5,6,7,8-тетрагидро-4,6-диметилптеридинов. Их стойкость и структура изучены спектроскопически (см. часть I, РЖХим, 1954, 32401). При гидрировании 0,75 *г* 2-амино-7,8-дигидро-6-метилптеридина в 40 *мл* $CH_3COOH$ с 0,06 *г* $PtO_2$ получен 2-амино-5,6,7,8-тетрагидро-6-метилптеридин, выход 41%, т. пл. 178° (из этилацетата). 2 - хлор - 5-формил-5,6,7,8-тетрагидро-4,6-диметилптеридин (I) получен: а) при гидрировании 0,4 *г* 2-хлор-7,8-дигидро-4,6-диметилптеридина (II) в 40 *мл* 98—100%-ной HCOOH с 0,04 *г* $PtO_2$; после поглощения теоретич. кол-ва $H_2$ р-р обработан 3 *мл* $(CH_3CO_2)O$ и оставлен на ~ 15 час. в среде $H_2$, выход I 50%, т. пл. 203—204° (из сп.); б) из 0,15 *г* 2-хлор-5,6,7,8-тетрагидро-4,6-диметилптеридина в 10 *мл* HCOOH и 2 *мл* $(CH_3CO)_2O$ (15 час., в среде $H_2$). Из 0,2 *г* 5,6,7,8-тетрагидро-4,6-диметилптеридина синтезирован по способу (б) 5-формил-5,6,7,8-тетрагидро-4,6-диметилптеридин, выход 43%, т. пл. 201—202° (из этилацетата). При гидрировании по способу (а) 0,5 *г* 2-амино-7,8-дигидро-4,6-диметилптеридина (III) получен 2-формамидо-5-формил-5,6,7,8-тетрагидро-4,6-диметилптеридин, выход 42%, т. пл. 187° (из сп.). Аналогично синтезирован 2 - формамидо-5-формил-5,6,7,8-тетрагидро-6-метилптеридин, выход 61%, т. пл. 153°. Из 7,8-дигидро-2-окси-4,6-диметилптеридина (IV) получен 5-формил-5,6,7,8-тетрагидро-2-окси-4,6-диметилптеридин, выход 72%, т. пл. 360° (из воды). 4-метилптеридин (V) синтезирован из 0,5 *г* 4,5-диамино-6-метилпиримидина и 0,25 *г* полиглиоксаля (VI) в 50 *мл* $CH_3OH$ (1 час, 65°), выход 43%, т. пл. 153° (из петр. эф., т. кип. 100—120°, с последующей возгонкой в вакууме). При р-ции 0,15 *г* VI и 0,45 *г* 4,5-диамино-2-хлор-6-метилпиримидина в 20 *мл* абс. спирта (10 мин., 78°), отгонке спирта, экстракции горячим лигроином и конц-ии экстракта выделен 2-хлор-4-метилптеридин (VII), выход 63%, т. пл. 155—156°. 2-амино-4-метилптеридин (VIII) получен при кипячении (30 мин.) 0,14 *г* VI и 0,28 *г* 2,4,5-триамино-6-метилпиримидина в 20 *мл* $CH_3OH$, выход 77%, т. пл. 289° (из воды). 2-диэтиламино-4-метилптеридин (IX) синтезирован аналогично VII из 0,4 *г* 4,5-диамино-2-диэтиламино-6-метилпиримидина, выход 45%, т. пл. 122° (из петр. эф., т. кип. 60—80°). Абсорбция V в 0,1 н. NaOH меняется в зависимости от конц-ии р-ра (приведены кривые). Спектры щел. р-ров 7,8-дигидроптеридинов зависят от возраста р-ра, так как они окисляются до соответствующих птеридинов. Скорость окисления зависит от р-рителя и заместителя у $C_{(2)}$. Приведены спектральные характеристики для II, III, IV, V, VII, VIII и IX, а также для: 2-диэтиламино-7,8-дигидро-4,6-диметилптеридина; 2-R-4,6-диметилптеридинов (R = Cl, $NH_2$, OH, $N(C_2H_5)_2$); 5,6,7,8-тетрагидроптеридинов, замещ. у $C_{(2)}$ и $C_{(4)}$ (2-$CH_3$-4-H (в воде), 2-$CH_3$-4-Cl (в воде), 2-$CH_3$-4-$NH_2$, 2-$CH_3$-4-$N(C_2H_5)_2$, 2-$CH_3$-4-OH); 5-формилтетрагидроптеридинов, замещ. у $C_{(2)}$ и $C_{(4)}$ (2-$CH_3$-4-H, 2-$CH_3$-4-Cl, 2-$CH_3$-4-$NH_2$, 2-H-4-$NH_2$, 2-$CH_3$-4-OH). 5-формилтетрагидроптеридины постепенно отщепляют HCO как в щел., так и в кислом р-ре. Через 24 часа р-ры показывают спектры исходных тетрагидроптеридинов. А. Лютенберг

---

**34573 К. Успехи химии углеводов. Том 10.** Ред. **В у л ф р о м** (Advances in carbohydrate chemistry. Vol. 10. Ed. W o l f r o m M e l v i l l e L. New York, Acad. Press Inc., 1955, XX, 437 pp., ill.) (англ.)

**34574 К. Изучение порфиринов и металлопорфиринов. К а м и с а к и** (ポルフイリン及金属ポルフイリンに關する研究.神前武和.金原出版, 146 頁, 300 圓, Канахара-сюппан, 1954, 146 стр., 300 иен) (япон.)

---

**34575 Д. Исследование алкалоидов *Anabasis aphilla*. Строение оксиафиллина и оксоафиллидина. Н у р и д д и н о в Р.** Автореф. дисс. канд. хим. н., Ин-т химии раст. сырья и хлопка, АН УзССР, Ташкент, 1956

---

**См. также:** Углеводы и родств. соед. 33991, 34036. Стероиды 35709—35714; 10405Бх. Витамины 35708; 10623Бх, 10630Бх, 10801Бх. Антибиотики 35717, 35718, 35721, 35725. Аминокислоты и белки 33689, 34033, 34098, 34153, 35528; **10395Бх, 10398Бх, 10464Бх, 10469Бх, 10470Бх, 10477Бх, 10505Бх, 10670Бх, 10671х. Др. природн. в-ва 10399Бх**

# ХИМИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ

Редакторы *Х. С. Багдасарьян, Г. С. Колесников, Ю. С. Липатов*

**34576. Структура полимеров. Т о м а н а р и** (高分子物質の構造 . 友成九十 九), 高分子化學, Кобунси кагаку, Chem. High Polym., 1956, **13, № 131**, 106—113 (япон.; рез. англ.)

Систематика структур высокополимеров. Библ. 14 назв. Р Милютинская

**34577. Исследования в области пластиков, проводимые Imperial Chemical Industries Limited. С у о л л о у** (Research in the Plastics Division of Imperial Chemical Industries Limited. S w a l l o w J. C.), Proc. Roy, Soc., 1956, **A238, № 1212**, 1—14 (англ.)

Обзор. Библ. 16 назв. Ю. Липатов

**34578. Инфракрасная спектроскопия и волокна. М а н н** (Infra-red spectroscopy and fibres. M a n n J.), Skinner's Silk and Rayon Rec., 1956, **30, № 12**, 1262, 1264—1265 (англ.)

Популярный обзор. Библ. 6 назв. Ю. Липатов

**34579. Изучение строения полипептидной цепи методом инфракрасных спектров поглощения. Ш и г о р и н Д. Н., М и х а й л о в Н. В., К л ю е в а О. А.,** Ж. физ. химии, 1956, **30, № 7**, 1591—1595

Исследованы ИК-спектры ряда синтетич. и природных полиамидов: α-кератина (I), шерсти (II), фиброина (III) и натурального шелка (IV). Спектры

I—IV сопоставлены со спектрами дикетопиперазина и ε-капролактама. Проведено отнесение полос, соответствующих валентным колебаниям групп NH, входящих в состав пептидных групп —CO—NH—. По мнению авторов, полоса 3210 *см*$^{-1}$ принадлежит вал. колебаниям групп NH, участвующих в образовании водородной связи внутри изогнутой полипептидной цепи, а полосы 3080 и 3300 *см*$^{-1}$— вал. кол. групп NH вытянутых полипептидных цепей, участвующих в образовании водородных связей между ними соответственно при *цис-* и *транс*-положении NH- и CO-групп. В соответствии с этим, полоса 3210 *см*$^{-1}$ наблюдается в спектрах I и II, молекулы которых, по данным рентгено-структурного анализа, имеют изогнутую α-форму, и не наблюдается в спектрах III и IV, молекулы которых, по тем же данным, имеют вытянутую β-форму. Указывается, что ИК-спектры поглощения позволяют, таким образом, судить о вытянутой или изогнутой структуре молекул полиамидов и белков. О. Птицын

**34580. Об ИК-спектре полиэтилена, полученного при высоком и низком давлении и облученного электронами. Кайзер** (Über das UR-Spektrum von Hochdruck- Niederdruck- und elektronenbestrahltem Polyäthylen. Kaiser Rudolf), Kolloid-Z., 1956, **148**, № 3, 168—173 (нем.)

Исследованы отличия в ИК-спектре полиэтилена в области 13,1—14,5 μ, полученного при высоком (I) и низком (II) давлениях, а также облученного электронами (III) при различных т-рах и вытяжках. В спектре полиэтилена наблюдается дублет 13,7 и 13,9 μ. Полоса 13,7 μ в I при повышении т-ры от 25 до 106° постепенно смещается от 13,675 до 13,74 μ (106°); положение максимума у 13,9 μ при этом остается постоянным, но полуширина возрастает от 6,6 *см*$^{-1}$ при 25° до 17,7 *см*$^{-1}$ при 111°. В сильно кристаллич. II полоса у 13,7 μ при нагревании до 121,5° смещается от 13,675 μ (25°) до 13,712 μ (121,5°), полуширина полосы 13,9 μ при этом увеличивается от 6,09 *см*$^{-1}$ до 11,25 *см*$^{-1}$. В III полоса 13,7 μ отсутствует, что объясняется аморфностью образца, а у 13,9 μ расширяется от 16,5 *см*$^{-1}$ (22°) до 23,3 *см*$^{-1}$ (106°). При охлаждении I от 22 до —183° интенсивность полосы поглощения 13,7 μ увеличивается и становится равной интенсивности полосы поглощения 13,9 μ. Все изменения в спектрах с изменением т-ры полностью обратимы. При растяжении I и II интенсивность полосы 13,7 μ сильно уменьшается. Изменения в спектре, происходящие при повышении т-ры, связаны с изменением степени кристалличности образцов. Толщина исследованных образцов ~ 20 μ. Е. П.

**34581. Абсолютная конфигурация и оптическое вращение свернутых α-полипептидов. Эллиотт, Малком** (Absolute configuration and optical rotation of folded (α) polypeptides. Elliott A., Malcolm B. R.), Nature, 1956, **178**, № 4539, 912 (англ.)

В связи с несоответствием между рентгенограммами α-поли-L-аланина (I) и ранее предложенными макроскопич. моделями исследовались возможные способы упаковки 18-членных цепочек, скрученных в спираль с 5—10 поворотами (что соответствует периоду вдоль оси волокон 27 А). Показано, что если спирали имеют одинаковое направление вращения, они упаковываются с наблюдающимися на опыте межцепными расстояниями, независимо от того, одинакова или нет последовательность в них пептидных звеньев. Беспорядочная последовательность направления звеньев цепи, вероятно, при отсутствии сильных поляризующих сил приводит к диффракционной картине элементарной ячейки, хотя строго эта ячейка не существует. Подобная упаковка правых спиралей (соответствующая $\beta C_1$ по Паулингу) лучше согласуется с данными рентгеновской диффракции, чем аналогичная упаковка левых спиралей. На этом основании делается заключение, что не только I, но и другие поли-L-аминокислоты состоят в основном из правых α-спиралей. Уд. левовращение I, [α] = +50°, что немного ниже теоретич. значения для правых α-спиралей (~132°). Очевидно, доли, вносимые боковыми цепями в интегральное значение [α], противоположны по знаку доле [α], обусловленной формой спирали. С. Френкель

**34582. Размеры и конфигурация некоторых растворимых кератинов шерсти. О'Доннел л, Вудс** (The size and configuration of some soluble wool keratins. O'Donnell I. J., Woods E. F.), J. Polymer Sci., 1956, **21**, № 99, 397—410 (англ.; рез. франц., нем.)

Два растворимых белка шерсти [S-карбоксиметил-кератеин-2 (I) и α-кератоза (II)] исследовались методами вискозиметрии, седиментации и диффузии. В буферных водн. р-рах оба белка присутствуют в агрегированном состоянии с широким распределением размеров частиц (мол. веса от 229 000 до 45 000), зависящим от pH и ионной силы μ. В большинстве буферов I дает один пик в ультрацентрифуге, но в присутствии гуанидин — HCl этот пик раздваивается. Для II в большинстве случаев наблюдается 2 полидисперсных компонента. Увеличение μ способствует агрегации и увеличению полидисперсности обоих белков. При хранении при 25° относительная вязкость I и II убывает, несмотря на то что одновременно происходит агрегация (наблюдавшаяся для II). При pH 7 этот процесс протекает быстрее, чем при pH 11. В 8 *M* мочевине или при добавлении додецилсульфата Na (2 моля на один положительно заряженный участок белка) оба белка дезагрегируют до сравнительно гомог. компонента, дающего в ультрацентрифуге один пик, соответствующий мол. вес 45 000—50 000. Дальнейшая дезагрегация до мол. веса 20 000—30 000 имеет место в щел. р-рах при pH 13. Возможно, что она обусловлена ионизацией гуанидиновых групп, pH которых ≈ 12—13. Гидродинамич. параметры (размеры, асимметрия и т. д.) рассчитывались и интерпретировались на основе модели жесткого сфероида. В 8 *M* мочевине макромолекулы обладают весьма протяженной, развернутой конфигурацией, тогда как комплексы с додецилсульфатом Na более компактны и симметричны. Не исключено, что реальная конфигурация молекул I и II ближе к обычному для линейных полимеров статистич. клубку. С. Френкель

**34583. Величина и форма молекул γ-глобулина. Краткий, Палетта** (Größe und Gestalt der Molekel von Gamma-Globulin. Kratky O., Paletta B.), Angew. Chemie, 1955, **67**, № 19—20, 602—603 (нем.; рез. англ., франц.)

С целью подтверждения полученного с помощью метода рентгеновского рассеяния под малыми углами (РЖХим, 1957, 1126) вывода о форме молекул γ-глобулина, сравнивались эксперим. кривая рассеяния с теоретической. Последняя строилась на основе предположения, что белковые молекулы имеют форму эллиптич. цилиндров. Показано, что наилучшее совпадение точек эксперим. и теоретич. кривых имеет место при отношении осей в поперечном сечении цилиндра $b:a = 1:3$, когда отношение высоты ($h$) к эквивалентному удвоенному радиусу ($r$) равно 5,5. Тогда $h = 231$А, $r = 21$А, $a = 28{,}2$А, $b = 9{,}4$А и $V = ha \cdot b\pi = 1{,}93 \cdot 10^5$А$^3$. Взяв ρ (плотность) 1,354, авторы нашли *M* (мол. вес.) $1{,}57 \cdot 10^5$. Результаты авторов согласуются с данными, полученными иными методами. О. Гайсинская

**34584. Решение интегрального уравнения Кирквуда — Риземана в асимптотическом пределе. Ауэр, Гарднер** (Solution of the Kirkwood-Riseman integral equation in the asymptotic limit. Auer

Peter L., Gardner Clifford S.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 8, 1546—1547 (англ.)

**34585. Гидродинамическое взаимодействие в негауссовом клубке. Петерлин** (Hydrodynamic interaction in a non-Gaussian coil. Peterlin A.), Bull. scient. Conseil acad. RPFY, 1956, **2**, № 4, 98—99 (англ.)

Теория седиментации полимерных молекул в р-ре исправлена с учетом того, что объемные эффекты приводят к негауссовой функции распределения для расстояний $r_{jk}$ между атомами молекулы. Пользуясь предложенной ранее (РЖХим, 1957, 30851) функцией распределения для $r_{jk}$ учитывающей объемные эффекты, автор вычисляет среднее значение тензора Озеена, которое характеризует гидродинамич. взаимодействие между сегментами цепи. Подстановка этого среднего значения в полученную ранее (Internat. Congr. Les grosses molécules en solution. Paris, 1948, p. 70) ф-лу для характеристич. константы седиментации [S] приводит к выражению $[S] = (M'/6\pi N_L)[A' + B'(P/R) + C'(P/R)^2 + \ldots]$, где $M'$ — мол. вес мономерной единицы; $N_L$ — число Авогадро; $P$ — степень полимеризации; $R$ — расстояние между концами цепи; $A'$, $B'$, $C'$ — константы, зависящие от коэфф. трения и длины сегмента и от объемных эффектов. Выражение такого типа хорошо описывает эксперим. данные по седиментации р-ров полиметилметакрилата в ацетоне (РЖХим, 1954, 37530). О. Птицын

**34586. Термодинамическое изучение частично ацетилированного поливинилового спирта. I. Осмотическое давление и вязкость частично омыленного поливинилового спирта в водном растворе. II. Плавление частично ацетилированного поливинилового спирта. Сакурада, Накадзима, Такита** (ポリビニルアルコール部分酢化物に關する熱力學的研究. 第1報.ポリビニルアルコール部分酢化物の水溶液滲透壓および粘度.第2報.ポリビニルアルコール部分酢化物の融解. 櫻田一郎，中島章夫，瀧田博），高分子化學， Кобунси кагаку, Chem. High Polymer, 1955, **12**, № 117, 15—21, 21—26 (япон.)

**34587. Об объемных эффектах разбавления растворов высокополимеров. Гликман С. А., Роот Л. А.,** Коллоид. ж., 1956, **18**, № 5, 523—527 (рез. англ.)

В дополнение к полученным ранее данным (Докл. АН СССР, 1949, **65**, 701, Ж. общ. химии, 1951, **21**, 58) дилатометрически исследованы объемные эффекты разбавления р-ров поливинилбутираля в спирте и этилцеллюлозы в дибутилфталате. Рассмотрение полученных данных показывает наличие узкой области низких конц-ий (0,2—0,4%), в которой наблюдаются значительные объемные эффекты (до 20—30% интегрального эффекта). Различия в величине и знаке эффектов рассматриваются на основе соотношения энергии межмолекулярного взаимодействия $E_{22}$ и энергии сольватации $E_{12}$. Авторы полагают, что в области больших эффектов имеет место распад существующих в р-ре агрегатов, приводящий к изменению объема системы. Различия в величинах объемных эффектов зависят от числа функциональных групп в полимере и числа межмолекулярных связей; сами эффекты рассматриваются как показатель скачкообразного изменения структуры р-ров в указанной области конц-ий. Для систем нитроцеллюлоза — ацетон, бензилцеллюлоза — бензол и каучук — бензол определены отношения теплоты набухания к изменению объема системы при набухании, равные 63—116 · $\cdot 10^{-4}$. Авторы считают при этом, что высоким объемным эффектам вовсе не должны соответствовать столь же высокие тепловые эффекты, если молекулы полимера в ассоциатах недостаточно тесно сближены. Ю. Липатов

**34588. Пластификация поливинилхлорида бутадиеннитрильным сополимером. 5. Исследование совместимости полимеров в растворах. Воюцкий С. С., Зайончковский А. Д., Резникова Г. А.,** Коллоид. ж., 1956, **18**, № 5, 515—522 (рез. англ.)

При изучении уд. вязкости ($\eta_{уд}$) конц. р-ров смеси поливинилхлорида (I) и бутадиеннитрильного сополимера (II), содержащего 36,9% акрилонитрила, в дихлорэтане показано, что при содержании общего сухого остатка в смеси до 1% взаимодействи между молекулами полимеров отсутствует, а в случае более конц. р-ров кривая $\eta_{уд}$ — соотношение компонентов имеет четко выраженный S-образный характер, свидетельствующий о взаимодействии полярных групп I и II. При содержании общего сухого остатка в системе 2% $\eta_{уд}$ смеси не является аддитивной величиной и максим. положительное отклонение от аддитивности наблюдается при соотношении I к II 60 : 40, что объясняется специфич. взаимодействием полярных молекул в р-ре именно при некотором избытке I. Повышение т-ры вызывает разрушение ассоциатов, образованных в системе, причем $\eta_{уд}$ р-ров I падает более резко, чем в случае р-ров II, что подтверждает большую склонность I к образованию ассоциатов из макромолекул. Кривая $\eta_{уд}$ — соотношение компонентов при этом теряет S-образный характер и превращается в монотонную кривую. Введение полярных добавок — этилового спирта или ацетона — в систему вызывает блокирование полярных групп компонентов, падение вязкости смеси и исчезновение взаимодействия между I и II. Одновременно показано, что кривые, характеризующие изменения $\eta_{уд}$ от соотношения компонентов, в случае неполярных полимеров — НК и СКБ, имеют монотонный характер без признаков S-образной формы. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1954, 41050. Н. П.

**34589. О расслаивании высокополимеров в растворах. Калинина Л. Е., Алексеенко В. И., Воюцкий С. С.,** Коллоид. ж., 1956, **18**, № 6, 691—696 (рез. англ.)

Исследовано расслаивание р-ров смесей нитроцеллюлозы с полибутадиеном и бутадиенакрилнитрильными сополимерами (I) в смеси этилацетат-бензол-этанол в отношении 4 : 2 : 1. Показано, что полибутадиен полностью несовместим с нитроцеллюлозой, а бутадиненакрилнитрильный сополимер, содержащий > 29% акрилонитрильных группировок, полностью совмещается с нитроцеллюлозой. Исследована также кинетика расслаивания 10%-ных р-ров смесей нитроцеллюлозы и I, содержащего 18,4% акрилонитрильных групп и механич. свойства пленок, полученных из верхнего и нижнего слоев. Кривая, характеризующая изменение равновесных значений объемов фаз в зависимости от изменения состава смеси полимеров аналогична кривым зависимости состава пара от состава бинарных смесей, отклоняющихся от идеального поведения. Характер кривой объясняется авторами образованием в р-ре мол. комплексов переменного состава, изменяющегося с составом компонентов. Рассмотрены причины расслаивания полимеров в р-рах. Авторы считают неверным представления Добри и Бойер-Кавеноки (Dobry A., Boyer-Kawenoki F., J. Polymer. Sci., 1947, **2**, 90) о преобладающем влиянии на совместимость полимеров стерич. фактора; по мнению авторов, совместимость определяется главным образом близостью полимеров друг к другу по своей полярности. На основании исследования картины расслаивания и кинетики процесса авторы полагают, что вначале процесса расслаивания происходит микрорасслаивание обоих компонентов и образование микрообъемов, содержащих р-р того или иного компонента. Микрообъемы, содержащие р-р

менее плотного полимера, всплывают, а микрообъемы с более плотным содержимым тонут, в результате чего образуются два слоя. Дальнейшее изменение объемов слоев происходит под влиянием разности их осмотич. давлений. Указывается также на то, что совместимость полимеров в р-ре определяется в основном изменением энтальпии системы, а не изменением энтропии. Ю. Липатов

**34590. Использование осмометрии при исследовании макромолекулярных веществ. Хельфриц, Кремер** (Untersuchung makromolekularer Substanzen durch osmotische Messungen. Hellfritz H., Krämer H.), Kunststoffe, 1956, 46, № 10, 450—459 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

В свете работ многих авторов рассматриваются погрешности, возможные при осмометрии, обсуждаются детали конструкции различных осмометров и приводятся их сравнительные данные. Особое внимание уделено характеристике применяемых мембран, а также целесообразному их подбору. Библ. 48 назв. М. Мосевицкий

**34591. Новый метод определения молекулярного веса по осмотическому давлению. Корбьер, Стухлик** (Sur une nouvelle méthode de détermination de la limite osmotique de la grandeur moléculaire. Corbière J., Stuchlik R.), Bull. Inst. text. France, 1954, 48, 61—75 (франц: рез. англ.)

Рассмотрен графич. способ экстраполяции осмотич. давления на нулевую конц-ию с целью определения истинного мол. веса полимеров. Для этой цели на ось ординат наносятся логарифмы кажущейся степени полимеризации, вычисленной по ур-нию Вант-Гоффа, а на ось абсцисс — функция конц-ии $f$ $(c)$, вычисленная авторами особым способом. Это дает возможность получить прямые линии с различным углом наклона (в зависимости от мол. веса), которые могут быть легко экстраполированы аналогично тому, как это делается при вискозиметрич. измерениях. Проведенные исследования показали, что $f$ $(c)$ является одной и той же для любых полимеров и р-рителей. Значение осмотич. давления при нулевой конц-ии не зависит от природы р-рителя. Если растворимость полимера в данном р-рителе достаточна, полученные прямые всегда являются касательными к гиперболе, параметры которой зависят от природы полимера и р-рителя, а также от т-ры. Пользуясь предложенным способом, можно по небольшому числу замеров осмотич. давления определить истинный мол. вес. С. С.

**34592. Молекулярный вес существенно неразветвленного полиэтилена. Смит** (The molecular weight of substantially unbranched polyethylene. Smith H.), J. Polymer Sci., 1956, 21, № 99, 563—564 (англ.)

Приведены результаты эбуллиоскопич. измерений среднечисленного мол. веса $M_n$ одиннадцати существенно линейных полиэтиленов высокой плотности (0,935—0,965). Р-рителями были октан и $n$-ксилол. Получены значения $M_n$ от 2170 до 14 800, что почти на два порядка меньше средневискозиметрич. мол. весов, рассчитанных по значениям [η] в тетралине ($M_n$ 14 800 соответствует $M_\eta$ $1040 \cdot 10^6$). Автор полагает, что эти расхождения обусловлены не полидисперсностью, а именно: неразветвленностью исследованных образцов, вискозиметрич. поведение которых отличается от такового обычных полиэтиленов и исключает возможность использовании $K$ и $\alpha$ (в ф-ле $[\eta] = KM^{\alpha}$), полученных для обычных образцов. С. Френкель

**34593. Хлористый винил. II. Молекулярно-весовое распределение поливинилхлорида. I. Акиёси, Асо** (塩化ビニル系合成樹脂に關する研究．第 2 報．ポリ塩化ビニルの分子量分配．その 1. 秋 吉三郎, 麻生忠二) ›工業化學雜誌› Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1954, 57, № 7, 508—510 (япон.)

Исследовано распределение мол. веса в образцах поливинилхлорида, полученых полимеризацией при 40—50° в присутствии различных количеств персульфата K и $Na_2CO_3$ в течение различного времени (до 24 час.) и подвергнутых фракционированию с использованием смесей $C_6H_5NO_2CH_2OH$. Результаты показывают, что полимер с лучшим распределением мол. веса может быть получен полимеризацией с меньшим кол-вом катализатора при низших т-рах. Сообщение I см. Technol. Rept, Kyushu Univ., 1951, 24, 20—23.

Chem. Abstrs, 1955, 49, № 7, 5021. Katsuya Inouye

**34594. Влияние молекулярно-весового распределения на гелеобразование под действием излучения с высокой энергией. Чарлсби** (Effect of molecular weight distribution on gel formation by high energy radiation. Charlesby A.), J. Polymer Sci., 1954, 14, № 78, 547—553 (англ.; рез. франц., нем.)

Рассмотрен вопрос о влиянии характера распределения по мол. весам в исходном полимере на кол-во образующейся при радиолизе гель-фракции. А. Праведников

**34595. Вязкость разбавленных растворов. Вискозиметрия при исследовании сополимера бутадиена и стирола. Дьюк, Прем** (Dillute solution viscosity its use and interpretation with GR-S polymers. Duke June, Prem Dorothy), Rubber Age, 1956, 80, № 1, 83—86 (англ.)

При определении вязкости разб. р-ров полимеров в ряде случаев вместо характеристич. вязкости [η] можно пользоваться величиной $\ln\eta_r/C$ ($\eta_r$—относительная вязкость, $C$ — конц-ия р-ра), определенной при достаточно низкой конц-ии. Исследование проведено на нескольких образцах полибутадиена и сополимера бутадиена и стирола, полученных при разных т-рах полимеризации. Показано, что значения $\ln\eta_r/C$, определенные при $C = 0{,}25$ *г* на 100 *г*, отличаются от [η] всего на несколько процентов и могут быть использованы вместо последней в случаях, когда не требуется особой точности. Установлено, что разница между $\ln\eta_r/C$ и [η] при данной конц-ии меньше для полибутадиена, чем для сополимера, а также, что она в обоих случаях уменьшается с повышением т-ры полимеризации. Когда требуется более точное приближение к [η], можно определять $\ln\eta_r/C$ при меньших конц-иях, однако это сопряжено с относительно большими погрешностями в измерении вязкости. Авторы указывают, что изложенный метод не может считаться универсальным и в каждом конкретном случае следует проверять его пригодность. М. Мосевицкий

**34596. Исследование вязкости разбавленных растворов полиакрилонитрила. Котина В. Е., Клименков В. С.**, Коллоид. ж., 1956, 18, № 6, 703—706 (рез. англ.)

Показано, что зависимость приведенной вязкости р-ров полиакрилонитрила в диметилформамиде оказывается различной для полимеров различного способа получения. Это указывает на то, что молекулы полимера различного способа получения по-разному изменяют свою форму в р-ре при разбавлении. В связи с этим получаемая экстраполяцией характеристич. вязкость не всегда может быть принята в качестве технологич. характеристики полимера. Ю. Липатов

**34597. Микроскопический метод изучения аномальной вязкости. Гхош** (Microscopic method of studying anomalous viscosities. Ghosh Usharani née Guha Biswas), Sci. and culture, 1956, 22, № 3, 172—173 (англ.)

Предложен микроскопич. метод определения аномальной вязкости при помощи капилляра диам. 2,640 *мм* и длиной 24 *см*. Определенная таким способом вязкость глицерина при разности давлений на концах капилляра 980 *дн/см²* составляет 10,75 *пуаз* (при определении в обычном капиллярном вискозиметре 10,96 *пуаз*). Н. Платэ

34598. **К вопросу о механизме пластификации высокополимеров. Строение студней. 8. Влияние природы пластификатора на кинетику набухания и вязкость разбавленных растворов дивинилстирольного каучука. Зубов П. И., Зверев М. П.**, Коллоид. ж., 1956, **18**, № 6, 679—681

Исследована кинетика и определено равновесное набухание и концентрационная зависимость приведенной вязкости каучука СКС-30А в различных р-рителях и пластификаторах. Равновесное набухание зависит от полярности р-рителя и тем меньше, чем полярнее р-ритель; отсюда делается вывод о большей свернутости молекул каучука в этих р-рителях. Характеристич. вязкость также зависит от природы р-рителя и ниже в полярных р-рителях. На основании полученных данных авторы считают, что набухание связано не только с ослаблением межмолекулярного взаимодействия, но и с изменением формы молекул. Данные по кинетике показывают, что время установления равновесного набухания уменьшается с понижением т-ры; аналогичная картина наблюдалась также для желатины. Поэтому авторы заключают, что время установления равновесия определяется не скоростью диффузии р-рителя в полимер, а скоростью перегруппировки молекул полимера при набухании, т. е. скоростью релаксации. Сообщение VII см. РЖХим, 1956, 13097. Ю. Липатов

34599. **Растворимость частично ацетилированного поливинилового спирта в бинарных смесях воды и метана. Сакурада, Сакагути, Судзуки** (ポリビニルアルコール部分酢化物の水・メタノール混合溶剤による溶解性．櫻田一郎，坂口康義，錫木紀夫），高分子化學, Кобунси кагаку, Chem. High. Polym., 1955, **12**, № 117, 27—31 (япон.)

34600. **Электронномикроскопическое и электронографическое исследование сферолитных образований и кристалликов в кристаллических полимерах. Каргин В. А., Корецкая Т. А.**, Докл. АН СССР, 1956, **110**, № 6, 1015—1017

Путем совместного электронномикроскопич. и электронографич. исследований полиэтилена и сополимера капрона с найлоном показано, что в результате облучения электронами (энергии 75 или 90 *кэв*) наблюдается аморфизация в-ва при сохранении его сферолитной структуры. Это явление объясняется авторами медленным протеканием релаксационных процессов в кристаллич. полимерах и образованием сетки при облучении быстрыми электронами. Аналогичное исследование растянутых пленок полиэтилена показало, что при ориентации сохраняется высокая степень кристалличности, хотя имеет место полное разрушение сферолитных образований. Электронномикроскопич. исследование таких пленок показало наличие неоднородностей в нитях полимера, полученных в результате разрыва полимера; эти неоднородности размером в несколько сотен Å являются, очевидно, элементарными кристалликами полиэтилена. На основании полученных данных авторы истолковывают возникновение сферолитов при кристаллизации как результат действия внутренних напряжений. Ю. Липатов

34601. **Магнетохимические исследования анизотропии полимеров. Плокен** (Recherches magnétochimiques sur l'anisotropie des polymères. **Ploquin Jean**. Publs scient. et techn. Ministere air, 1954, № 295, 33 p.) **(франц.)**

Описаны возможные приложения магнетохимии к исследованию структуры и деформации полимеров. Методы магнетохимии основаны на изменении диамагнитной восприимчивости простых в-в (напр., мономеров) в ходе их хим. превращений. Непосредственно измеряемые величины — уд. и мол. магнитные восприимчивости, $k$ и $K_M$ или их инкременты, $\Delta k$ и $\Delta K_M$. Возникновение инкремента может быть связано с различными видами превращений. Атомные и «радикальные» инкременты можно систематизировать (см., напр., Pascal и др., C. r. Acad. sci., 1951, **233**, 1078) и, зная хим. состав исходных в-в, определить структуру продуктов соответствующих р-ций. Инкремент может явиться и результатом собственно структурных изменений, напр. миграции двойной связи при полимеризации диенов или исчезновения этой связи при полимеризации олефинов. Особенно большие инкременты наблюдаются при существенной перестройке отдельных участков молекулы; если при присоединениях или простом исчезновении двойных связей более или менее удовлетворяется правило аддитивности, то при перестройках структуры оно нарушается и в этом случае можно специально говорить о «структурном инкременте». Приведена принципиальная схема установки для измерения магнитной восприимчивости; ее основными частями являются мощный электромагнит и прецизионные весы для определения наведенного магнитного момента в исследуемом образце. $K_M$ измерялись для 14 различных мономеров. Наличие значительных структурных инкрементов выявлено в ряду цианамид — мочевина — тиомочевина — гуанидин. В указанном ряду, за счет модификации структуры, наблюдается систематич. уменьшение диамагнетизма; в частности, замена кислорода на серу при переходе от $CO(NH_2)_2$ к $CS(NH_2)_2$ влечет за собой изменение $K_M$ на $+2{,}4 \cdot 10^6$. В случае полимеризации установить прямую корреляцию между степенью полимеризации $n$ и $K_M$ не удается, если только она не сопровождается существенными структурными изменениями. Последние имеют место в ряду цианамид — дицианамид — меламин. Если полимеризация олефинов сопровождается просто исчезновением двойной связи, структурные инкременты не существуют, и $K_M$ мономерного звена цепи и свободного мономера отличаются просто на инкремент этой связи; отмечается, что у циклопентадиена этот инкремент весьма мал ($2{,}6 \cdot 10^{-6}$), указывая на то, что эта связь носит не столько этиленовый, сколько ароматич. характер. В случае поликонденсации, приводящей к полиэфирам, структурные аномалии также не имеют места, и уд. восприимчивость очень слабо линейно убывает со степенью конверсии. Предложена ф-ла, позволяющая рассчитать $K_M$ мономерного звена по $K_M$ исходных продуктов. Описаны также измерения магнитной анизотропии ряда промышленных полимеров (эта анизотропия определяется по аналогии с оптич. анизотропией кристаллов). Эти исследования автор считает наиболее важными. Показана полная корреляция между магнитной анизотропитей и механич., обусловленной растяжением или сжатием образцов. В случае полистирола, поливинилацетата и поливинилового спирта магнитная анизотропия пропорциональна растяжению вплоть до 100%-ного удлинения. В случае НК, СК (полидиметилбутадиена) и найлона соответствующие кривые проявляют тенденцию к насыщению; в случае каучуков, кроме того, наблюдается гистерезис, исчезающий при подогреве. Диамагнитное исследование анизотропии дает те же результаты, что и измерения фотоэластич. эффекта; в целом, однако, диамагнитные измерения не ограничены требованием прозрачности и значительно точнее, нежели оптич. или

рентгенографич. Отмечается, что диамагнитные исследования анизотропии могут быть использованы для регистрации остаточных напряжений и других неоднородностей в полимерах. Описаны также опыты по полимеризации диметилбутадиена в магнитном поле. При этом даже в сильных полях не удается получить какие-либо упорядоченные структуры. С. Френкель

**34602. Теория кристаллизации в сополимерах. Флори** (Theory of crystallization in copolymers. Flory Paul J.), Trans. Faraday Soc., 1955, **51**, № 6, 848—857 (англ.)

Выведены необходимые и достаточные условия для равновесного образования кристаллитов из последовательностей кристаллизующихся единиц, встречающихся в сополимере. Получены соотношения, дающие миним. длину стабильного кристаллита и степень кристалличности, как функции т-ры и распределения длин упомянутых последовательностей. В то время как предельная т-ра плавления $T_m$, при которой исчезают последние следы кристалличности, зависит только от т-ры плавления $T_m$ гомополимера, теплоты плавления и вероятности роста однородных участков цепей (т. е. все тех же кристаллизующихся последовательностей), характеризующих данный сополимер, форма кривой зависимости степени кристалличности от т-ры ниже $T_m$ определяется также в известной мере параметром, связанным с поверхностной энергией кристаллитов. При т-рах, лишь немного меньших $T_m$, в устойчивом равновесии с расплавом могут существовать только длинные кристаллиты. Поскольку кол-во длинных однородных участков цепей весьма невелико, степень кристалличности остается исчезающе малой в довольно широком интервале т-р ниже $T_m$, после чего она начинает постепенно увеличиваться при дальнейшем понижении т-ры. Эксперим. измеренные точки плавления сополимеров неизбежно должны быть ниже $T_m$. Рассчитано также полное кол-во однородных последовательностей, входящих в состав кристаллитов, и показано, что модуль упругости зависит от этого кол-ва. Резюме автора

**34603. Появление новой кристаллической фазы в растянутом линейном полиэтилене. Уолтер, Рединг** (The appearance of a new crystalline phase in stretched, linear polyethylene. Walter E. R., Reding F. P.), J. Polymer Sci., 1956, **21**, № 99, 557—559 (англ.)

При рентгеновском изучении растянутого на холоду и находящегося под напряжением полиэтилена наблюдается при растяжениях такого порядка, когда происходит расщепление рефлексов, отвечающих плоскостям 110 и 020, появление трех новых рефлексов, исчезающих при снятии напряжения. Эти рефлексы отвечают расстояниям 2,55; 3,55 и 3,84А и объясняются авторами возникновением новой кристаллич. решетки, сосуществующей с обычной. Новая решетка может возникать под действием напряжений за счет искажений обычной решетки. Определены параметры решетки: $a$ 7,19, $b$ 5,17А, $\gamma = 99{,}1°$. Новых рефлексов, отвечающих параметру $c$, не обнаружено. Новая решетка может быть объяснена на основании представлений Келлера (РЖХим, 1956, 47166) о спиральной структуре молекул. Ю. Липатов

**34604. Кинетика кристаллизации каучука. Даннинг** (Kinetics of crystallization of rubber. Dunning W. J.), Trans. Faraday Soc., 1954, **50**, № 10, 1115—1127 (англ.)

На основании модели, согласно которой максим. степень кристалличности каучука достигает 20—25%, проанализированы эксперим. данные Рассела о скорости уменьшения объема каучука при кристаллизации. Для различных каучуков получены ур-ния скорости образования кристаллич. центров и скорости линейного роста. Выведено теоретич. выражение для скорости образования кристаллич. центров как функции переохлаждения, теплоты плавления, длины цепи, степени растяжения и т. д., правильно описывающее опытные данные. Резюме автора

**34605. Исследование ориентационных явлений в кристаллизующихся полимерах. Келлер** (Studies of orientation phenomena in crystallizing polymers. Keller A.), J. Polymer Sci., 1956, **21**, № 99, 363—379 (англ.; рез. франц., нем.)

Рассмотрены и обсуждены эффекты необычной ориентации, возникающей при формовании волокон из полиамидов найлона 6,6; 6,10 и 6, полиэтилена и терилена. Рентгенографически исследована ориентация, возникающая при экструзии (образование волокна непосредственно из расплава путем продавливания) и при последующей горячей и холодной вытяжке. Найдено, что при определенных условиях экструзия приводит к характерной «перпендикулярной» ориентации кристаллитов в волокне, характеризуемой положением рефлексов $hk0$ на меридиане, а не на экваторе. Эта ориентация соответствует направлению расположения молекул, перпендикулярному оси волокна. Указанный тип ориентации возникает спонтанно при кристаллизации расплава и распространяется только на микроскопич. области (сферолиты); однако в результате течения образец в целом приобретает перпендикулярную ориентацию (структуру рядов, см. РЖХим, 1956, 47166). Существование перпендикулярной ориентации автор объясняет, исходя из возможного существования двух структур: структуры рядов, состоящей из агрегатов частично возникших сферолитов, образующихся вдоль линии течения и структуры, в которой происходит рост кристаллич. фибриллярных единиц (спирали) в направлении экструзии вместо образования обычных сферолитов. В исследованых полимерах наблюдаются различные структуры, отвечающие перпендикулярной ориентации; в связи с этим обсуждены причины возникновения указанных структур и сделан вывод, что перпендикулярная ориентация обусловлена наличием одних и тех же морфологич. единиц, которые могут быть параллельны или перпендикулярны направлению экструзии (ориентация самых спиралей или их агрегатов). При вытяжке полиамидных волокон, полученных экструзией, перпендикулярная ориентация сохраняется до ~300% и лишь при 600% удлинения появляется обычная ориентация, характерная для волокон (см. ссылку выше). На основании полученных данных автор заключает, что при определенных условиях при вытяжке может иметь место скольжение параллельных фибриллярных кристаллич. агрегатов без нарушения их структуры, т. е. перпендикулярной ориентации в самих агрегатах. Исследована также релаксация полимеров после вытяжки. Подчеркивается роль морфологич. изменений структуры при вытяжке кристаллич. полимеров. Ю. Липатов

**34606. Изменение степени ориентации и кристалличности волокна из поливинилового спирта при мокрой термической обработке. Кобаяси, Окадзима** (濕熱處理によるポリビニルアルコール纖維の分子配列度と結晶化度の變化. 小林靖二, 岡島三郎). 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, **59**, № 1, 87—89 (япон.)

Измерены дихроизм, двойное лучепреломление и плотность волокон поливинилового спирта, прогретых при 3—6-кратном удлинении в 40%-ном р-ре $(NH_4)_2SO_4$ (pH 4,0—9,1) в течение 30 мин. при 20—230° (РЖХим, 1957, 30876). Вычислены степень мол. ориентации и кристалличности.

Chem. Abstrs, 1956, **50**, № 20, 15092.

Katsuya Inouye

**34607. Переходы в полиэтилентерефталате. Томпсон, Вудс** (The transitions of polyethylene terephthalate. Thompson A. B., Woods D. W.), Trans. Faraday Soc., 1956, 52, № 10, 1383—1397 (англ.)

Исследованы т-ры переходов в полиэтилентерефталате в зависимости от степени кристалличности и степени ориентации (оцениваемых по ИК-спектрами и двойному лучепреломлению). Т-ры переходов находились путем определения температурной зависимости динамич. модуля и фактора потерь в области частот $10^{-3}$—10 *гц* и при 10 *кгц*. Показано наличие двух т-р перехода — при $\sim 80°$ и $< 20°$. Кристаллизация аморфного полимера приводит к уменьшению падения модуля в области перехода и смещению максимума потерь в сторону высоких т-р. Область перехода при этом расширяется. Ориентация расширяет область перехода еще больше, также смещая положения максимума. Частотная зависимость положения максимумов тоже зависит от состояния материала. Не найдено прямой связи между т-рой перехода и двулучепреломлением, хотя имеется заметная корреляция ее и степени кристалличности. Авторы считают, что наибольшие изменения т-р перехода обусловлены кристаллизацией полимера, а не его ориентацией. Из температурной зависимости максимума потерь вычислены энергии активации перехода и показано их уменьшение при переходе от аморфного неориентированного к кристаллич. неориентированному и кристаллич. ориентированному полимеру от 182 до 97 *ккал/моль*. Одновременно с этим наблюдается заметное возрастание уд. объема аморфной фазы, вычисленное на основании определения плотностей образцов с учетом плотности кристаллич. фазы, найденной рентгенографически, и степени кристалличности. Падение энергий активации связывается с влиянием уд. объема на барьер вращения. В связи с этим рассматриваются возможные причины наблюдаемых переходов. Авторы считают, что аморфная фаза имеет сложную структуру; расширение спектра времен релаксации при кристаллизации интерпретируется как показатель негомогенности аморфной фазы. Ю. Л.

**34608. Из области высокомолекулярных соединений. XCVIII. Зависимость свойств смешанных полиамидов от количества водородных связей. Коршак В. В., Фрунзе Т. М.,** Ж. общ. химии, 1956, 26, № 4, 1212—1216

Установлена зависимость т-р плавления смешанных полиамидов, полученных ранее, от кол-ва водородных связей (ВС) между амидными группами соседних макромолекул. Понижение т-ры плавления прямо пропорционально кол-ву амидных групп, не связанных ВС. Это находит свое выражение в наличии минимума на кривой «т-ра плавления — состав» для смешанных полиамидов. Рассмотрены причины, затрудняющие образование ВС между амидными группами различных макромолекул (взаимное расположение макромолекул и их строение, характер механич. обработки полиамида). Сообщ. XCVII см. РЖХим, 1957, 30910. Г. М.

**34609. Вязко-эластические свойства каучука гевеи. I. Вязкое течение каучука при повышенных температурах. Цянь Бао-гун, Юй Фу-шэн** (天然橡膠的粘—彈性質. I. 在中溫時的本體粘性流動. 錢保功, 余賦生), 化學學報, Хуасюэ сюэбао, Acta Chim. Sinica, 1955, 21, № 4, 366—384 (кит.; рез. англ.)

На консистометре Теплера с параллельными плитами исследовано вязкое течение слабо вальцованного НК при различных скоростях сдвига и различных т-рах. Вязко-эластич. свойства рассчитывались по методу Дайенса. По зависимости напряжения от скорости сдвига было проверено ур-ние Айзенштица для неньютоновского течения, при помощи которого кажущаяся вязкость может быть сведена к ньютоновской вязкости $\eta_0$ при $\sigma = 0$. Модуль сдвига ($G = 3{,}30 \cdot 10^5$ *дн/см²*) оказался практически независимым от т-ры в диапазоне от 50 до 90°. Данные авторов, полученные по зависимости кажущейся вязкости от скорости сдвига при умеренных скоростях деформации, согласуются с ур-нием Дебая — Бьюка (для расчета времени релаксации $\tau = 2{,}84\ \eta_0[J_e]_\infty$ число сегментов в единице объема определялось по Куну.) Из опытов по зависимости вязкого течения от т-ры при различных напряжениях была найдена кажущаяся энергия активации $\Delta E$, равная 12,7 *ккал/моль*. При этом было установлено, что эйринговский сегмент должен иметь длину в 30 углеродных атомов. Резюме авторов

**34610. Поглощение ультразвуковых колебаний как характеристика упругих свойств резины. Шинянский Л. А., Солонько В. Н.,** Ж. техн. физики, 1956, 26, № 10, 2302

Приведены результаты изучения зависимости коэфф. поглощения ультразвука (частота 2500 *кгц*) в резине от деформации последней при комнатной т-ре для образцов с различным режимом вулканизации. В большом интервале значений относительной длины образца поглощение возрастает с увеличением времени вулканизации. Коэфф. поглощения ультразвука может служить характеристикой степени кристаллизации резины. Б. Кудрявцев

**34611. Исследование взаимосвязи сил трения и прилипания методом скрещенных нитей. Дерягин Б. В., Ратнер С. Б., Футран М. Ф.,** Докл. АН СССР, 1953, 92, № 6, 1137—1140

Исследовано трение и прилипание тонких нитей, с использованием описанного ранее прибора (Дерягин Б. В., Малкина А. Д., Коллоид. ж., 1950, 12, 431). Определяемая прибором сила прилипания отождествлена с равнодействующей сил мол. притяжения при контакте обоих тел $N_0$. Исследованы прилипание кварцевых нитей и кварцевых нитей, одна из которых находится в оболочке из НК. Показано, что для отрыва нитей нужно выполнение условий: $F > F_0$ при $-N < N_0$, либо $-N > N_0$ при $F < F_0$; $F_0$ не зависит от $N$, а $N_0$ — от $F$ ($F$ — сила трения, $F_0$ — статич. трение, $N$ — нагрузка). Найденные закономерности аналогичны условиям нарушения прочности металлич. монокристаллов. Измерения подтвердили предсказанное теорией (Дерягин Б. В., Докл. АН СССР, 1934, 3, 93) влияние сил прилипания на силы трения, но оказалось, что сопротивления скольжению и отрыву нитей подчиняются различным законам. Ю. Липатов

**34612. О молекулярной природе трения резины. Бартенев Г. М.,** Коллоид. ж., 1956, 18, № 2, 249—252

Критикуются работы Дерягина и Ратнера (РЖХим, 1954, 42812; 1956, 17459; 1957, 34611), посвященные выяснению природы трения резины, и доказывается точка зрения автора, согласно которой трение резины есть молекулярнокинетич. процесс, связанный с переходом кинетич. единиц через потенциальный барьер. Т. Хазанович

**34613. О внешнем трении резины. (По поводу статьи Г. М. Бартенева). Ратнер С. Б.,** Коллоид. ж., 1956, 18, № 3, 373—378

Критика работы Г. М. Бартенева (см. пред. реф.).

**34614. Некоторые вопросы внешнего трения резины. Бартенев Г. М.,** Коллоид. ж., 1956, 18, 5, 626—631

Дискуссионная статья (см. пред. реф.).

**34615. О взаимной растворимости полимеров. III. Теплоты смешения полимеров. Струминский Г. В., Слонимский Г. Л. IV. Влияние плотности упаковки молекул на их взаимную растворимость. Слонимский Г. Л., Струминский Г. В.,** Ж. физ. химии, 1956, № 9, 1941—1947; № 10, 2144—2148

*III.* Из данных по теплотам растворения полимеров, их смесей и по теплотам смешения их р-ров по закону Гесса определены теплоты смешения полимеров. Исследованы смеси различных каучуков, эфиров целлюлозы, полиакрилатов и полиметакрилатов, полистирола и поливинилацетата. Полученные данные показывают, что подавляющее большинство полимеров смешивается эндотермически, причем смеси их равноконцентрированных р-ров разделяются на 2 фазы. Таким образом, смешение полимеров (смеси готовились различными способами — вальцеванием, осаждением из р-ров и др.) во многих случаях является неравновесным и осуществляется лишь в силу высокой вязкости. Экзотермич. смешение и отсутствие разделения в р-ре на 2 фазы наблюдалось для смесей НК и натрийбутадиенового каучука, нитроцеллюлозы с ацетилцеллюлозой и поливинилацетатом. Даже близкие по строению или составу полимеры (напр., ацетилцеллюлоза с содержанием ацетильных групп 56 и 48%) оказываются взаимно не растворимыми. На основании полученных данных сделан вывод, что взаимная растворимость полимеров определяется знаком теплоты их смешения.

*IV.* В сообщении III было показано, что смешение натрийбутадиенового каучука (СКБ) с бутадиенстирольным (СКС-30) и полистиролом происходит с выделением тепла, в то время как смеси их равноконцентрированных р-ров расслаиваются на две фазы. Расслоение указывает на то, что теплота смешения должна быть отрицательна. Наблюдаемый положительный тепловой эффект смешения авторы объясняют уменьшением объема системы при смешении ее компонентов, обусловленным неплотностью упаковки полистирола и СКС-30. На примере гибких полимеров показано, что их теплота смешения не зависит от мол. веса, если при смешении не происходит контракции объема. Высказано предположение о существовании нижних крит. т-р смешения, выше которых смеси полимеров расслаиваются на две фазы. Возникновение этих т-р вызвано пониженной плотностью упаковки молекул полистирола и СКС-30 при т-рах ниже т-ры стеклования полистирола. Сообщение II см. РЖХим, 1957, 23264. Ю. Липатов

**34616. Гетерогенность высокополимерных пленок и картина разрушения их поверхности в электронном микроскопе. Остаколи,Назини** (Eterogeneità di film di alti polimeri e figure di attacco al microscopio elettronico. Ostacoli Giorgio, Nasini Antonio), Chimica e industria, 1956, 38, № 10, 839—843 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

В электронном микроскопе исследовались поверхности пленок, полученных из смесей пластифицированной различными маслами глицерофталевой смолы (I) с хлорированным каучуком (II) или с сополимером винилхлорида, винилацетата и винилового спирта (III). При увеличении в 7500 раз поверхности пленок из чистой I выглядят вполне гомогенными, тогда как в пленках II или III наблюдается небольшая гетерогенность, обусловленная неравномерным осаждением полимера и возникновением напряжений при приготовлении пленок. При обработке пленок I 10%-ным NaOH (30 сек.—5 мин. при 40°) выявляется некоторая их гетерогенность — наблюдаются зоны различной устойчивости. Пленки II и III вполне устойчивы против NaOH. У исходных пленок, полученных на основе смесей, поверхности практически однородны. Но при действии NaOH выявляются большие (порядка 1000 А) зоны различной устойчивости. Наличие этих зон обусловлено неравномерным распределением I и модификаторов в пленках. Степень гетерогенности обработанных NaOH пленок позволяет судить о степени стабилизации I тем или иным модификатором. Увеличение общей площади нейтр. зон сопровождается повышением стабильности остальной поверхности. Наиболее устойчивые пленки получаются из смесей I с 80% II или 50% III. Напротив, заметной стабилизации с 50% II или 80% I не получается. Таким образом, метод исследования поверхностей пленок, обработанных каким-либо хим. агентом, позволяет судить о совместимости различных компонентов и об их оптимальных пропорциях в полимерных смесях. С. Френкель

**34617. Влияние структуры резины на диффузию ингибитора. Кузьминский А. С., Рейтлингер С. А., Шемастина Е. В.,** Коллоид. ж., 1956, 18, № 6, 707—710 (рез. англ.)

Определены константы диффузии ингибитора фенил-β-нафтиламина в вулканизатах СКБ в зависимости от густоты пространственной сетки, выраженной посредством равновесного модуля резины. Увеличение модуля сопровождается заметным снижением коэфф. диффузии. Энергия активации диффузии в интервале 20—40°, вычисленная из зависимости $\lg D$ от $1/T$, также возрастает с ростом модуля; с повышением т-ры кривые $\lg D - 1/T$ сближаются и энергия активации в пределе стремится к значению, характерному для диффузии ингибитора в исходном неструктурированном каучуке. Авторы предполагают, что пространственная сетка оказывает влияние на скорость и энергию активации в структурированных полимерах благодаря возникновению дополнительных межмолекулярных сил, обусловленному сближением участков полимерных молекул при образовании поперечной связи между цепями. Показано также, что введение наполнителя снижает коэфф. диффузии, не влияя на ее энергию активации. Ю. Липатов

**34618. Оптические свойства целлофана. Фей, Мак-Конейлл** (Optical properties of «Cellophane». Fahy E. F., MacConaill M. A.), Nature, 1956, 178, № 4541, 1072—1073 (англ.)

Исследована способность целлофана (I) служить в качестве пластинки в полволны и показано, что интенсивность окрашивания света, проходящего через I, увеличивается с толщиной I. Хотя эта зависимость от толщины может быть объяснена в свете обычной теории, но в случае ахроматич. света существенную роль должна играть не толщина, а поверхность образцов I. Н. Платэ

**34619. Проводимость непластифицированного «перспекса», индуцированная рентгеновскими лучами. Фаулер, Фармер** (Conductivity induced in Unplasticized «Perspex» by X-rays. Fowler J. F., Farmer F. T.), Nature, 1955, 175, № 4455, 516—517 (англ.)

Индуцированная рентгеновскими лучами электропроводность (равновесное значение) непластифицированного полиметилметакрилата («перспекс») пропорциональна дозе в степени $0{,}55 \pm 0{,}05$ (интенсивность облучения 2—64 *рентген/мин* при 20—100°). Время, необходимое для уменьшения электропроводности до 1% от достигнутой величины, равно ~ 50 час. (при 80°), причем вначале (от 5 мин. до 5 час.) это уменьшение подчиняется экспоненциальной зависимости, а затем гиперболической. Температурная зависимость равновесной электропроводности подчиняется ур-нию $\sigma = \sigma_0 \exp(-W/kT)$, где $W = 0{,}5$ *эв* (интенсивность 7 *рентген/мин*). А. Праведников

**34620. Концентрационный градиент при сорбции паров стеклообразными полимерами. Лонг, Уотт** (Concentration gradients during sorption of vapor into polymers in the glassy state. Long F. A., Watt Ian), J. Polymer Sci., 1956, 21, № 99, 554—557 (англ.)

Фотомикрографическим методом исследован кон-

центрационный градиент при сорбции окрашенных паров биацетила пленками пластифицированной ацетилцеллюлозы. Показано, что 1-я стадия сорбции (РЖХим, 1954, 28626; 1956, 19438) характеризуется наличием концентрационного градиента, что указывает на протекание фиковской диффузии; во 2-й стадии градиент остается постоянным. Это показывает, что скорость процесса во 2-й стадии определяется не диффузией, но, очевидно, скоростью перестройки структуры полимера. Ю. Липатов

34621. **Сорбция воды полистиролом и триацетатцеллюлозой. Дей** (Water sorption in polystyrene and cellulose triacetate. Day A. G.), Techn. Rept. Electr. Res. Assoc., 1954, № L/T309, 1—12, 1—11 fig. (англ.)

34622. **Действие воды и водных растворов на жесткий поливинилхлоридный пластик и поликапролактам. Долежел, Чермакова** (Působení vody a vodných roztoků na polyvinylchlorid a polykaprolaktam. Doležel Břetislav, Čermáková Dagmar), Chem. průmysl, 1956, 6, № 8, 325—329 (чеш.; рез. русс., англ.)

В результате исследования сорбции воды и водн. р-ров жестким листовым поливинилхлоридом (I) толщиной 3 *мм* и поликапролактамовой пленкой (II) установлено, что кинетика сорбции I и II удовлетворительно описывается ур-нием $m_2 = m_1(t_2/t_1)^k$, где $m_1$ — кол-во воды, сорбированной единицей поверхности за время $t_1$, $m_2$ — кол-во воды, сорбированной за время $t_2$, $k$ — постоянная (ур-ние хорошо согласуется с эксперим. данными по водопоглощению за 136 суток); константы проницаемости и диффузии изменяются во времени для I по непрерывной кривой, для II — по кривой, переходящей в горизонтальную площадку и после площадки снова в кривую. Рентгенограммы показывают, что с увеличением выдержки в воде и увеличением кол-ва сорбированной воды у образцов II повышается их степень кристалличности. II обладает селективной способностью к сорбции ионов из водн. р-ров: сорбируемость падает у галоидных солей щел. металлов в ряду $J^- > Br^- > Cl^-$; ($Li^+ > K^+ > Na^+$). На основании полученных данных рассмотрен механизм сорбции и причины ряда трудностей при практич. применении II. Л. Песин

34623. **Проба на образование поперечных связей в линейных полимерах. Томсон** (Test for cross-linking of linear polymers. Thomson Garry), Nature, 1956, 178, № 4537, 807 (англ.)

Разработан быстрый метод колич. характеристики поперечных связей в линейных полимерах, применяемых в качестве лаков для картин. Прямоугольный (4—9 *мм²*) отрезок лаковой пленки толщиной 20 μ укрепляется в нижней части полоски фильтровальной бумаги, которая затем погружается в р-р красителя, преимущественно адсорбируемого либо бумагой, либо полимером (напр., 0,015%-ный р-р судана IV в бензоле). Фронт растворяющегося полимера продвигается вдоль полоски бумаги, оставляя за собой окрашенный след, который по окончании процесса экстракции отрывается от исходного отрезка лаковой пленки. Оставшееся в ней кол-во нерастворимого полимера, содержащего только поперечно-связанные молекулы, определяется интерференционным методом. С. Гликман

34624. **Полярографическое изучение кинетики полимеризационных процессов. Боброва М. И., Матвеева А. Н.,** Ж. общ. химии, 1956, 26, № 7, 1857—1860

Описана методика полярографич. изучения кинетики полимеризации на примере метилметакрилата в присутствии 2,2-азобисизобутиронитрила в качестве инициатора. Полимеризация проводилась в тонкостенных ампулах, которые через определенные промежутки времени разбивались в этиловом спирте. Для исследования глубокой полимеризации разработан спец. прибор, в котором полимер превращается в тончайшую стружку в среде р-рителя для мономера ($C_2H_5OH$). Пробу вводят в электролизатор со смесью фона и р-рителя (2,5 *мл* LiCl и 2,5 *мл* $C_2H_5OH$). Для определения полноты извлечения мономера заполимеризованный продукт растворялся в смеси равных объемов $C_6H_6$ и $CH_3OH$ и добавлением $C_2H_5OH$ осаждался полимер. Проба помещалась в электролизер, в котором находится 3 *мл* фона (р-р $(C_4H_9)_4NJ$), 6 *мл* $C_2H_5OH$ и 1 *мл* смеси $C_6H_6$ и $CH_3OH$. Оба метода измерения согласуются между собой. Н. Мотовилова

34625. **Исправление к статье: Елинек, Циприан «Определение полимеризационной активности с помощью регистрирующего дилатометра»** (Oprava. Jelinek Z. K., Cyprian K.), Chem. průmusl, 1955, 5, № 1, 44 (чеш.)

К РЖХим, 1955, 54857.

34626. **Фотополимеризация хлористого винила. III. Исследование механизма реакции фотополимеризации под действием алюминиевой искры. Накацука, Като, Кондзуми** (鹽化ビニルの光重合反應の研究.第 3 報.反應機作についての考察並びにアルミニウムのスパークによる光重合反應．中塚和夫，加藤俊二 小泉正夫），日本化學雜誌， Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1954, 75, № 3, 266—269 (япон.)

Сообщение II см. РЖХим, 1956, 61736.

34627. **Кинетика полимеризации метилметакрилата, инициированной системой перекись бензоила — диметиланилин. О'Дрисколл, Тобольский** (Kinetics of polymerization of methylmethacrylate initiated by the system benzoyl peroxide-dimethylaniline. O'Driscoll K. F., Tobolsky A. V.), J. Colloid Sci., 1956, 11, № 3, 244—249 (англ.)

Для начальной скорости $R$ полимеризации метилметакрилата (глубина $< 5\%$), инициированной системой перекись бензоила (I) — диметиланилин (II) (конц-ии I и II 0,0005—0,040 *моль/л*, отношение конц-ий I : II менялось от 40 : 1 до 1 : 40), при т-рах от —40 до +20° получено выражение: $R = C[I][II]^{0,5}$, где $C$ — функция т-ры. Скорость инициирования $R$ (ин.) выражается ур-нием: $R$ (ин.)/[I][II] $= 5{,}4 \cdot 10^{11}$ exp $(-12{,}800/RT)$. Для $A'$ получено новое выражение: $A' = 4{,}65 \cdot 10^{-3}$ exp $\cdot (6390/RT)$. Р. Малютинская

34628. **Исследование процесса полимеризации стирола под влиянием диазоаминосоединений и активаторов. Виноградов П. А.,** Ж. общ. химии, 1956, 26, № 10, 2882—2890

Исследована полимеризация стирола в конденсированной фазе под действием диазоаминобензола (I) и установлено повышение скорости полимеризации под влиянием органич. к-т или их ангидридов. Все операции проводились в атмосфере чистого $N_2$ при 70°. Способность к ускорению процесса полимеризации представляет собой общее свойство всех к-т и их ангидридов, растворимых в углеводородах при полимеризации в присутствии как I, так и некоторых его производных. Показано, что к-ты ускоряют распад I (определялось по скорости выделения $N_2$). Исследованные к-ты по активности в процессе полимеризации располагаются в следующий ряд: монохлоруксусная > муравьиная > уксусная > бензойная > масляная > олеиновая. Влияние к-т зависит от их конц-ии, и повышение скорости наблюдается только до известного предела конц-ии (~0,3%). В числе продуктов распада I в р-ре ксилола найдены $NH_3$, $N_2$ и аминоазобензол в кол-вах, зависящих от конц-ии к-т. Н. Мотовилова

34629. **Совместная полимеризация аллилидендиацетата и стирола и химические реакции омыленного**

**совместного полимера. Саэгуса, Ода** (Copolymerization of allylidene diacetate and styrene, and the chemical reactions of the saponified copolymer. Saegusa Takeo, Oda Ryonei), Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ., 1956, **34**, № 1-2, 56—64 (англ.)

Проведена совместная полимеризация аллилидендиацетата (I) со стиролом при 80° (инициатор — динитрил азодиизомасляной к-ты). Состав сополимеров определялся или по кол-ву KOH (спирт. р-р), пошедшего на омыление полимера, или по кол-ву карбонильных групп в омыленном полимере (с помощью сернокислого гидроксиламина), или из данных элементарного анализа. При полимеризации винилацетата в присутствии окисленного сополимера (8% I) получен привитый сополимер (70°, инициатор — перекись бензоила), образующийся, по мнению авторов, в результате передачи цепи через группировку CHO полимерной молекулы (отрыв атома H). Аналогичным образом к омыленному полимеру присоединены молекулы диэтилмалеата. I получен присоединением уксусного ангидрида к акролеину в присутствии $H_2SO_4$ при т-рах от —10 до —3°. А. Праведников

**34630. О полимеризации фурфуролциннамилиденацетона. Борелло, Карпиньяно, Амато** (Sulla polimerizzazione del furfuralcinnamilidenacetone. Borello Enzo, Carpignano Rosarina, Amato Ignazio), Gazz. chim. ital., 1956, **86**, № 10, 899—912 (итал.)

Фурфуролциннамилиденацетон (I) получен конденсацией в щел. среде циннамилиденацетона и фурфурола. Полимеризация проводилась при облучении УФ-светом бензольного р-ра I или твердого препарата под вакуумом. В первом случае получается помимо небольшого кол-ва смолы желтоватый порошок с т. пл. 135—140°, который лишь с трудом может быть перекристаллизован осаждением петр. эфиром из бензольного р-ра. По мол. весу, определенному криоскопич. путем, продукт соответствует димеру. Полимеризация в отсутствие р-рителя протекает с большей скоростью и приводит к образованию смолистого продукта с т. пл. 150°; по мол. весу продукт занимает промежуточное положение между тетрамером и пентамером. Легкость осмоления объясняется наличием в молекуле сопряженных двойных связей; по той же причине трудно прекратить полимеризацию на стадии образования димера и избежать вторичных р-ций самоокисления. Механизм р-ции заключается в разрыве двойной связи в одной молекуле, миграции атома H и соединении двух молекул через углеродные атомы. Приведены результаты исследования УФ-спектров поглощения, а также ИК-спектров мономера, димера и полимера. Н. Мотовилова

**34631. Получение *n*-винилфенилтиоацетата, его полимеров, сополимеров и продуктов гидролиза. Водорастворимые сополимеры, содержащие сульфгидрильные группы. Овербергер, Лебовиц** (Preparation of *p*-vinylphenyl thioacetate, its polymers, copolymers and hydrolysis products. Water-soluble copolymers containing sulfhydryl groups. Overberger C. G., Lebovits Alexander), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 18, 4792—4797 (англ.)

Описано получение полимеров (II) с окислительно-восстановительными свойствами, растворимых в органич. р-рителях и водн. основаниях. Окисление или подкисление снижает растворимость; введение при сополимеризации карбоксильных групп позволяет получать р-ры II с требуемым значением pH. Для исследования был выбран *n*-тиостирол, в котором тиольная группа до полимеризации защищалась ацетилированием. Синтез проводился следующим путем: *n*-аминоацетофенон диазотировали и затем действовали на него этилксантогенатом K. Образующийся эфир непосредственно восстанавливался боргидридом Na в спирт. р-ре с последующим омылением в *n*-тиол-α-метилбензиловый спирт (выход 66%); последний переводился в диацетат с выходом 90% действием хлористого ацетила и пиридина; крекингом при 460° из него с выходом 51% получен *n*-винилфенилтиоацетат (I). Полимеризация I проводилась под действием динитрила азоизомасляной к-ты; после омыления II получен поли-*n*-тиостирол, частично растворимый в бензоле, циклогексаноне и основаниях, и не плавящийся при нагревании до 300°. Проводилась сополимеризация I с метилметакрилатом в присутствии того же инициатора до глубины 15%; при окислении образование осадка II можно предупредить добавлением тиогликолевой к-ты или цистеина в сильно щел. среде. Показано, что гидролизованный сополимер может реактивировать уреазу со скоростью, близкой к скорости, найденной для тиогликолевой к-ты. Н. Мотовилова

**34632. Растворимость и эмульсионная полимеризация различных мономеров. Окамура, Мотояма** (モノマーの乳化剤水溶液への可溶化と乳化重合，岡村誠三，本山卓彦)，工業化學雜誌， Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1954, **57**, № 12, 930—932 (япон.)

Проведено сравнительное исследование растворимости при 30° в додецилсульфате Na (I) (по определению мутности) стирола (II), метилметакрилата (III), метилакрилата (IV), винилацетата (V) и нитрила акриловой к-ты (VI). По растворимости и способности просветлять мутные р-ры I мономеры располагаются в ряд: **II < III < IV < VI.** Определены скорость и степень полимеризации (*P*) этих мономеров в эмульсиях (8 *мл* мономера + 100 *мл* р-ра I + 0,1 *г* $(NH_4)_2S_2O_8$). Для **II** и **III** *P* пропорциональна конц-ии **I**, для **IV**, **V** и **VI** зависимости *P* от конц-ии **I** проходят через максимум.

Chem. Abstrs, 1956, **50**, № 2, 850. К. I.

**34633. Действие ионизирующих излучений на изолирующие пластики. Эренберг, Циммер** (Action of ionizing radiation on insulating plastics. Ehrenberg L., Zimmer K. G.), Acta chem. scand., 1956, **10**, № 5, 874—875 (англ.)

Исследовано изменение гидрофильности полиэтилена, полистирола, полиметилметакрилата, политетрафторэтилена, полимонохлортрифторэтилена, полиэтилентерефталата и жидкого парафина (I) (в-во, моделирующее полиэтилен) при облучении γ- и рентгеновскими лучами на воздухе и в атмосфере $N_2$. Изменение гидрофильности определялось в случае полимеров по изменению краевого угла капли 0,1 н. NaOH на поверхности полимера, а в случае I — по изменению диаметра капли I на поверхности р-ра NaOH или по изменению поверхностного натяжения между I и водой. При облучении как на воздухе, так и в атмосфере $N_2$ происходит увеличение гидрофильности исследованных соединений, что, по мнению авторов, связано с образованием при облучении гидрофильных кислородсодержащих группировок (в случае облучения в атмосфере $N_2$ образование таких группировок происходит при взаимодействии застрявших в полимере радикалов с $O_2$ при исследовании образца на воздухе). А. Праведников

**34634. Окислительная деструкция полиэтилена. Бичелл, Немфос** (Oxidative degradation of polyethylene. Beachell Harold C., Nemphos Spero P.), J. Polymer Sci., 1956, **21**, № 97, 113—124 (англ.; рез. франц., нем.)

Исследована кинетика окисления полиэтилена $O_2$ при 170—225°, $O_2$, содержащим $O_3$, при 25—109° и конц. $HNO_3$ при 25—83°. Скорость р-ции определялась волюмометрически, манометрически или с помощью ИК-спектроскопии (по накоплению группировок C=O).

Полная энергия активации процессов окисления в присутствии $O_2$ и $O_2 + O_3$ (рассчитанная по ур-нию 2-го порядка) равна 8—9 *ккал/моль*. В полимере в ходе окисления накапливаются группировки OH, C=O и C—O—C. Указывается, что скорость окисления в присутствии $O_3$ значительно выше, чем в его отсутствие. При окислении полиэтилена конц. $HNO_3$ при низких т-рах происходит главным образом разрыв связей C—C полимерных молекул, при высоких т-рах — нитрование полимерных молекул; полная энергия активации (по изменению конц-ии группировок C=O) равна 35,6 *ккал/моль*. Полученные результаты рассмотрены с помощью ур-ния Еловича $dq/dt = ae \times \times (aq)$ ($q$ — кол-во абсорбированного газа, $\alpha$ и $a$ — константы). А. Праведников

**34635. Окислительная деструкция полимеров стирола и α-дейтеростирола. Уолл, Харви, Трайон** (Oxidative degradation of styrene and α-deuterostyrene polymers. Wall Leo A., Harvey Mary R., Tryon Max), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 9, 1306—1311 (англ.)

С помощью УФ-спектроскопии исследовано окисление полистирола (I) и поли-α-дейтеростирола (II) кислородом воздуха при облучении УФ-светом (λ 3130 A), т-ра облучения 60°, т-ра хранения облученных образцов 25—80°. В ходе облучения поглощение в области 2800—4000 A непрерывно возрастает, причем в случае II это увеличение в ~5 раз меньше, чем в случае I (для 3400 A). После прекращения облучения наблюдается длительное последействие, величина которого тем выше, чем больше длительность облучения и чем выше т-ра хранения; увеличение поглощения, достигнутое в результате последействия, устраняется кратковременным облучением образца. Высказано предположение, что последействие связано с протеканием в полимере двух р-ций 1-го порядка с энергиями активации 16 и 20—24 *ккал/моль* (напр., распад различных гидроперекисей, *цис-транс*-изомеризация). Образующиеся при окислении гидроперекисные группировки расположены, по всей вероятности, в α-положениях к бензольным ядрам и, по мнению авторов, крайне нестабильны. α-Дейтеростирол приготовлен дегидратацией α-дейтерометилфенилкарбинола; последнее соединение получено восстановлением ацетофенона дейтеридом Li и Al. А. Праведников

**34636. Классическое гелеобразование при перекрестной полимеризации модельных ненасыщенных полиэфиров. Гордон, Гривсон, Мак-Миллан** (Classical gelation in a model insaturated polyester cross polymerization. Gordon Manfred, Grieveson Brian M., McMillan Ian D.), Trans. Faraday Soc., 1956, **52**, № 7, 1012—1022 (англ.)

Описанным ранее методом (РЖХим, 1957, 27336) исследована кинетика совместной полимеризации метилметакрилата (I) и полиэтиленфумарата (II) при 62° в присутствии перекиси метилэтилкетона и 1-гидроксициклогексилгидроперекиси-1 и определены «точки геля» (момент образования трехмерной сетки). Время, необходимое для достижения точки геля, не зависит от величины отношения конц-ий **I** : **II** и от длины цепи II, что хорошо согласуется с теоретич. представлениями. Изменение конц-ии перекиси также не влияет на точку геля. Полная энергия активации процессов, приводящих к гелеобразованию, составляет 14,8 *ккал/моль*. Добавление II к I лишь незначительно изменяет полную энергию активации р-ции полимеризации. А. Праведников

**34637. Блочная полимеризация ε-капролактама и полимеризация в растворителе в присутствии основных катализаторов. Хшчонович** (Polimeryzacja ε-kaprolaktamu w bloku i rozpuszczalniku wobec katalizatorów zasadowych. Chrzczonowicz Stanisław), Zesz. nauk. Politechn. łódzkiej, 1955, № 9, 93—96 (польск.; рез. русс., англ.)

ε-Капролактам (I) в присутствии Na полимеризуется при 200—280°. Подобное же действие оказывают и щелочи, особенно KOH + ZnO, NaOH + CaO, а также натриевый полимер I, который получается в р-ре ксилола в присутствии $CO_2$. Эти катализаторы реагируют спокойно, при низких т-рах и обеспечивают воспроизводимые результаты. Из 20 *г* I и 120 *г* ксилола (II) отгоняют 20 *г* II для азеотропного удаления воды и к кипящему р-ру прибавляют Na. После растворения Na пропускают в течение 40 мин. $CO_2$ (но не $N_2$). Получают волокнообразующий полимер (III) с выходом 30%. **III**, не промытый водой, является катализатором полимеризации I при 70° или сополимеризации с винилпиридинами (IV) при 20°. При комнатной т-ре полимеризуют 4 *г* **III** + 80 *г* **I** + 20 *г* **IV**. Продукт растворим в II и 20%-ной $H_2SO_4$. Волокнообразующие свойства зависят от содержания **IV**. S. Chudzyński

**34638. Распределение по составу частично омыленных поливинилацетатов. Сакурада, Сакугати, Сима** (ポリ酢酸ビニル部分鹼化物の組成分布. 櫻田一郎, 坂口康義, 島正一郎), 高分子化學, Кобунси кагаку, Chem. High Polym., 1956, **13**, № 136, 348—354 (япон.; рез. англ.)

Распределение по составу частично омыленных поливинилацетатов (содержание ацетила 20—30 мол. %), приготовленных в различных условиях, исследовано фракционным осаждением. Фракции показывают различные степени ацетилирования и, следовательно, неоднородны не только по весу, но и по составу. Ацетат, полученный равновесным ацетилированием поливинилового спирта в системе уксусная кислота — вода, наиболее однороден. Резюме авторов

**34639. Химия медно-аммиачных растворов целлюлозы. VII. О взаимодействии полигидроксисоединений с амминовым комплексом меди. Данилов С. Н., Окунь М. Г.**, Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 11, 3005—3014

Для изучения состава медно-аммиачных соединений целлюлозы выбран метод осаждения целлюлозы щелочами и солями. Анализу подвергались непосредственно полученные осадки, из которых избыток р-ра удалялся кратковременным, но сильным центрифугированием. Прибавление щелочи вызывает понижение степени амминирования медно-аммиачного основания, содержание иона меди и аммиака уменьшается и при большом избытке щелочи состав осадка приближается к составу алкалицеллюлозы. Таким образом, осадки имеют переменный состав, и отношение целлюлозы и меди только условно можно принять равным 1 : 1. Действие $(NH_4)_2SO_4$ приводит к быстрому смещению равновесий; при избытке осадителя выделяется почти чистая целлюлоза. В случае применения LiCl осадок содержит некоторое кол-во этой соли. Проведены спектрографич. исследования медно-аммиачного реактива, самой целлюлозной пленки и медно-аммиачного р-ра целлюлозы; кривые оптич. плотности медно-аммиачного реактива и медно-аммиачного р-ра целлюлозы отличаются при данной длине волны только на величину абсорбции света целлюлозой. На основании полученных данных сделано заключение, что между целлюлозой, глюкозой и др. и амминовым комплексом Cu, возможно, образуются мол. соединения, но не соединения типа алкоголятов. Сообщение VI см. РЖХим, 1956, 1029. Н. Мотовилова

**34640. Деструкция целлюлозы под действием ионизирующих излучений. Чарлсби** (The degradation of cellulose by ionizing radiation. Charlesby A.), J. Polymer Sci., 1955, **15**, № 79, 263—270 (англ.; рез. франц., нем.)

Предполагая, что при облучении целлюлозы иони-

зирующими излучениями разрывы в главной цепи происходят по закону случая, автор вывел ур-ние: $\lg[\eta] = -\alpha\lg(R + R_0) + \text{const}$, где $R$ — доза; $R_0$ — доза, необходимая для получения полимера исходного мол. веса путем разрыва цепи одной бесконечно длинной молекулы; $\alpha = 0{,}71$. Применимость выведенного ур-ния проверена по литературным данным (Saeman J. F. и др., Industr. and Engng Chem., 1952, **44**, 2848). Из этих же данных рассчитана величина энергии (9 *эв*), затрачиваемой на 1 разрыв цепи.

А. Праведников

**34641. Исследование смолы корней *Ferula gumosa* Boiss, Пигулевский Г. В., Нагульная Т. Н.,** Докл. АН СССР, 1956, **108**, № 5, 853—855

Корни *Ferula gumosa* Boiss, собранные в районе Ашхабада, экстрагировали ацетоном и полученную смолу обрабатывали $CHCl_3$ и эфиром, выход смолы 22,7%, константы смолы: кислотное число 58; эфирное число 139,2; OH 3,54%; растворима в спирте, эфире, $CHCl_3$ и $C_6H_6$; дает р-цию на азулены. Из смолы обработкой щелочью выделена гальбановая к-та состава $C_{24}H_{30}O_5$ (I), т. пл. 92—93°, $[\alpha]$ $D$ —35,2° (в сп.). I обладает свойствами лактона, дает Ag-соль состава $C_{23}H_{29}O_3COOAg$, метиловый эфир $C_{23}H_{29}O_3COOCH_3$ и этиловый эфир $C_{23}H_{29}O_3COOC_2H_5$, т. пл. 81—82°, $[\alpha]$ $D$ —37,7° (в хлф.). При гидрировании I в присутствии Pt-катализатора получают октогидрогальбановую к-ту $C_{24}H_{38}O_5$, $[\alpha]^{22}$ $D$ —44,6°. При дегидрировании I при помощи Se выделено кристаллич. в-во, т. пл. 229,5—230,5°, состава $C_9H_6O_3$, не давшее депрессии т-р плавления с умбеллифероном (II) и обладавшее характерными для II свойствами. I следует рассматривать как производное кумарина. Спектр комб. расс. света и УФ-спектр подтверждают это предположение. Спектр поглощения I очень близок к спектру поглощения II. Дано предположительное строение I.

Т. Макарова

---

**См. также разделы:** *Каучук натуральный и Синтетический. Резина* и *Синтетические полимеры. Пластмассы* и **рефераты:** Физ. св-ва высокополимеров 34034, 34074, 35810, 35812. Кинетика и механизм полимеризации 33689, 33877, 35820

# АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

## ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

Редакторы *А. И. Бусев, Ф. П. Судаков*

**34642. Автоматизация и аналитик. Автоматизация и аналитическая химия. Инман** (Automation and the analyst. Automation and analytical chemistry. Inman W. R.), Chem. in Canada, 1956, **8**, № 11, 42—44 (англ.)

Популярная статья о преимуществах автоматич. инструментальных методов анализа.

Ф. С.

**34643. О повышении надежности методов испытания при установлении стандартов на химикалии. Реслер. Замечания к статье. Доразил, Коменда** (Pro zvýšení spolehlivosti zkušebních method v chemických normách. Resler Jiří. Několik poznámek k článku. Dorazil Lubomír, Komenda Jaro), Normalisace, 1956, **5**, № 6, 125—130 (чеш.; рез. англ., русс.); № 10, 223—225 (чеш.)

Реслер требует более подробного описания способа проведения исследований при установлении стандартов хим. в-в. В замечаниях к статье Реслера Доразил и Коменда возражают против подробного описания общеизвестных методов исследования при установлении стандартов хим. в-в.

Н. Туркевич

**34644. Хроматографическое отделение фосфат-ионов от катионов третьей аналитической группы в качественном полумикроанализе. Мелешко В. П., Толстопятова Л. П.,** Тр. Воронежск. ун-та, 1956, **42**, № 2, 65—66

2 *мл* р-ра, содержащего 3—4 *мг-экв* катионов I—III групп и $PO_4^{3-}$, разбавляют до 30 *мл* водой. Если при этом образуется муть, то ее осторожно растворяют, прибавляя по каплям 2 н. HCl. Пропускают через колонку, наполненную катионитом СБС в H-форме (высота 30 *см*, сечение 0,9 *см²*), анализируемый р-р со скоростью 50—60 капель в минуту. Фильтрат собирают в стаканчик, содержащий несколько капель метилового оранжевого, до появления красного окрашивания. Немедленно сменяют стаканчик и отбирают ~ 10 *мл* жидкости для анализа на анионы. Остальной фильтрат отбрасывают. Затем колонку промывают водой до отрицательной р-ции $PO_4^{3-}$ и $Cl^-$. После отмывки из колонки выпускают воду до уровня слоя катионита и пропускают 30—40 *мл* 2 н. HCl. Вначале из колонки вытекает вода, оставшаяся между зернами смолы, поэтому с появлением в фильтрате концентрационных струек меняют стаканчик и собирают в него 20 *мл* фильтрата. В таком объеме регенерирующей жидкости содержится основная масса поглощенных катионов. Отработанную смолу извлекают из колонки и заполняют ее новой порцией для очередного разделения.

В. Сазанова

**34645. К теории действия органических реактивов. Эффект утяжеления. Мустадин И. С., Кульберг Л. М.,** Уч. зап. Саратовск. ун-та, 1956, **43**, 101—107

Изучена чувствительность р-ций открытия Bi и Sb с гетероциклич. азотистыми основаниями и их N-алкилатами в присутствии $J^-$ в зависимости от мол. веса реактива и положения утяжеляющей группы в молекуле. В ряду оснований чувствительность указанных р-ций достаточно строго подчиняется эффекту утяжеления, т. е. растет с увеличением мол. веса основания, постепенно приближаясь к некоторому пределу, характерному для взаимодействующего класса реактивов и открываемого иона. N-алкилаты не подчиняются эффекту утяжеления и первый член этого ряда N-метилат пиридина обнаруживает предельную чувствительность, которая в дальнейшем, у более высокомол. аналогов пиридина, практически мало изменяется. Различие в чувствительности основания и его N-алкилата сглаживается с ростом мол. веса основания.

В. Сазанова

**34646. 2,6-бис-(4-фенил-2-пиридил)-4-фенил- и 2,6-бис-(6-фенил-2-пиридил)-4-фенилпиридин, их спектрофотометрические константы в реакциях образования внутрикомплексных соединений с двухвалентным железом, одновалентной медью и двухвалентным кобальтом. Шилт, Смит** (2,6-bis (4-phenyl-2-pyridyl)-4-pnehyl-, and 2,6-bis (6-phenyl-2-pyridyl)-4-phenylpyridine. Their spectrophotometric constants in reactions of chelation with Fe(II), Cu(I) and Co(II). Schilt A. A., Smith G. Frederick), Analyt. chim. acta, 1956, **15**, № 6, 567—572 (англ.; рез. нем., франц.)

Изучены спектры поглощения внутрикомплексных соединений $Fe(2+)$ и $Co(2+)$ с двумя трифенилпроизводными терпиридина: 2,6 бис-(4-фенил-2-пиридил)-4-фенилпиридином (I) и 2,6-бис(6-фенил-2-пиридил)-4-фенилпиридином (II). Установлено, что I образует устойчивые комплексы с $Fe(2+)$ и $Co(2+)$, пригодные для колич. определения Fe и Co при совместном присутствии. Найдено, что кривая светопоглощения комплекса $Fe(2+)$ с I имеет максимума: 383 и 583 *мμ*; значения мол. коэфф. светопогашения (ε) при указанных длинах волн соответственно равны 20740 и 30200. Максимумы светопоглощения комплекса $Co(2+)$ с I лежат при 466 и 528 *мμ*, ε соответственно равен 3052 и 3120. Установлено, что при 450 *мμ* светопоглощение комплекса $Fe(2+)$ с I минимально, а комплекс $Co(2+)$ с I в этих условиях сохраняет максим. значение светопоглощения. Это дает возможность одновременного определения $Fe(2+)$ и $Co(2+)$ при их совместном присутствии. Изучено также светопоглощение комплекса $Cu(1+)$ с II; максимумы светопоглощения лежат при 423 (ε = 4522) и 567 *мμ* (ε = 3181).

Р. Моторкина

34647. **Применение тиосолей в анализе. II. Методы определения, основанные на разложении тиосолей. Часть D. Определение селена и теллура в селенитах и теллуритах.** Салария (The application of thiosalts in analysis. II. Estimations based on decomposition of thiosalts. Part D. Estimation of selenium and tellurium in selenates and tellurates. Salaria G. B. S.), Analyt. chim. acta, 1956, **15**, № 6, 514—517 (англ.; рез. франц., нем.)

Предложен весовой метод определения Se и Te осаждением их избытком $Na_2S$ с последующим разложением тиосолей избытком HCl. К стандартному р-ру селенита (или теллурита) К добавляют большой избыток 2 н. $Na_2S$, приготовленного при т-ре $<5°$, и образовавшуюся тиосоль разлагают добавлением конц. HCl в таком кол-ве, чтобы ее конечная конц-ия была 6 н. Смесь нагревают до кипения и охлаждают до комнатной т-ры. При этом осадки темнеют и становятся легко фильтруемыми. Осадки отфильтровывают через стеклянные тигли № 4, промывают дистилл. водой и высушивают до постоянного веса при 95° (в случае Se) или при 105° (в случае Te). Получены удовлетворительные результаты. Установлено, что осадок Te имеет состав $TeS_3$. Показано, что по опубликованному ранее весовому методу (РЖХим, 1956, 1141) определения Hg для разложения тиосоли вместо HCl можно использовать $CH_3COONH_4$. Сообщение II (часть C) см. РЖХим, 1955, 5752.

Р. Моторкина

34648. **Термическое разложение некоторых внутрикомплексных соединений металлов с 5,7-дийод-8-оксихинолином (йодоксином).** Уэндландт (The thermal decomposition of some metal chelates of 5.7-diiodo-8-quinolinol (iodoxine). Wendlandt Wesley W.), Analyt. chim. acta, 1956, **15**, № 6, 533—537 (англ.; рез. франц., нем.)

Изучена термич. устойчивость комплексов Cu, Ni; Fe, La, Sc, U, Th с 5,7-дийод-8-оксихинолином на термовесах, описанных ранее (РЖХим, 1956, 22229). Показано, что устойчивость указанных комплексов весьма различна. Наиболее устойчив комплекс Cu; его разложение начинается при 165° и заканчивается при 455°. Разложение комплексов Ni, Fe, La, Sc, U и Th соответственно начинается при 80, 100, 65, 75, 75 и 90°.

Р. Моторкина

34649. **Замечания об анализе перекисных соединений и о характере протекающих при этом индуцированных реакций.** Чаньи, Шоймоши (Remarks on the analysis of peroxy compounds and on the nature of the induction reactions involved. Csanyi L. J., Solymosi F.), Analyt. chim. acta, 1956, **15**, № 6, 501—505 (англ.; рез. франц., нем.)

Изучены р-ции разложения перекисных соединений трех типов: гидроперекиси (быстро окисляют $Br^-$ и и $AsO_3^{3-}$), перекиси (окисляют $Br^-$ и $AsO_3^{3-}$ только в присутствии катализаторов) и ацилперекиси или перекиси дикислот (не реагируют с $Br^-$ и $AsO_3^{3-}$ даже в присутствии катализаторов) на примере системы $H_2O_2 — H_2SO_5 — H_2S_2O_8$. Для анализа указанной системы применяли 3 метода: избирательное окисление $H_2O_2$ действием $KMnO_4$ или $Ce(SO_4)_2$, восстановление $H_2O_2$ и перекисных к-т действием KJ и избирательное разложение $H_2O_2$ в присутствии катализаторов. Наибольшие возможности имеет метод избирательного окисления, поэтому он изучен детально. Показано, что скорость р-ций между $H_2O_2$ и $H_2S_2O_8$, $H_2O_2$ и $H_2SO_5$ возрастает с повышением pH. Указанные р-ции индуцируются при окислении $H_2O_2$ действием $KMnO_4$ или $Ce(SO_4)_2$ и являются источником ошибок при анализе. Ошибка увеличивается при уменьшении скорости титрования. $Cu^{2+}$ каталитически ускоряет эти индуцированные р-ции. Ошибки за счет индуцированных р-ций сводятся к минимуму, если $H_2SO_5$ предварительно восстановить мышьяковистой к-той. Оба метода (косвенный цериметрич. и прямое титрование мышьяковистой к-той) применимы для анализа также и систем, содержащих перекисные уксусную, фосфорную к-ты.

Р. Моторкина

34650. **3-окси-1,3-дифенилтриазин как реактив для определения 2-валентных меди, палладия и никеля. 3-окси-1-*п*-хлорфенил-3-фенилтриазин как реактив для 4-валентного титана.** Согани, Бхаттачария (3-hydroxy-1,3-diphenyltriazine as a reagent for copper (II), palladium (II), and nickel (II) and 3-hydroxy-1-p-chlorophenyl-3-phenyltriazine for titanium (IV). Sogani N. C., Bhattacharyya S. C.), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 10, 1616—1618 (англ.)

При pH $<3$ 3-окси-1,3-дифенилтриазин (I) применим для весового определения $Cu(2+)$ и ее отделения от ряда элементов. Разработано 2 варианта определения $Cu^{2+}$ с помощью I. 1. К $\sim$ 25 *мл* р-ра, содержащего 10—25 *мг* Cu, добавляют по 5 *мл* 10%-ного р-ра $CH_3COONa$ (или тартрата K-Na), 1 н. HCl и 95%-ного $C_2H_5OH$. К полученной смеси добавляют 20—25%-ный избыток 1%-ного спирт. р-ра I и 120—130 *мл* горячей воды (pH р-ра 2,3—3). 2. Р-р $Cu^{2+}$ разбавляют до 150 *мл*, добавляют указанные реактивы, смесь нагревают на водяной бане и вводят избыток спирт. р-ра I. В обоих вариантах смесь нагревают 45—60 мин. на кипящей водяной бане для гидролиза избытка I, фильтруют, не охлаждая, промывают осадок 1—2 порциями 0,5%-ной HCl и 5—6 порциями горячей воды (отрицательная р-ция на I с р-ром щелочи), сушат при 120—125° (30—45 мин.) и взвешивают. Фактор пересчета на Cu 0,1303. Аналогичным способом определяют $Pd(2+)$; реакционную смесь разбавляют после добавления реактива. $Ni(2+)$ определяют при pH 4,4—7,0 (предпочтительно 5—5,5) в среде $CH_3COONa$. Избыток I удаляют промыванием горячим 20%-ным $C_2H_5OH$. Для определения $Ti(4+)$ к 10 *мл* р-ра (1,004 *г/л* $TiO_2$) добавляют 4 *мл* 1 н. HCl и 5 *мл* 10%-ного р-ра $CH_3COONa$ (pH $\sim$ 2,3), добавляют 1%-ный р-р 3-окси-1-*п*-хлорфенил-3-фенилтриазина (II) в горячей $CH_2COOH$ (0,5 *г* II на 10 *мл* Ti) (образуется оранжевый осадок комплекса Ti), прибавляют 200 *мл* горячей воды, смесь выдерживают 1,5—2 часа на кипящей водяной бане, фильтруют, осадок промывают горячей водой (до отрицательной р-ции на $Cl^-$ и $SO_4^{2-}$), сушат 10—15 мин. при 105° и прокаливают в Pt-тигле до $TiO_2$. $Zr(4+)$, $ZrO^{2+}$, Tl, $Ce(4+)$ $Cu(2+)$, $Pd(2+)$, $Fe(2+, 3+)$, $MoO_4^{2-}$, $VO_3^-$, $PO_4^{3-}$ и $WO_4^{2-}$ мешают; $F^-$ маскирует $Ti(4+)$.

Т. Леви

**34651. Экстракция оксихинолинатов двухвалентных металлов в присутствии аминов. Умланд, Гофман** (Extraction von Metall (II)-oxinaten bei Gegenwart von Aminen. Umland F., Hoffmann Werner), Angew. Chem., 1956, **68**, № 22, 704 (нем.)

Установлено, что при экстрагировании хлороформом оксихинолинатов Mg, Zn, Cd и других 2-валентных металлов с координационным числом 6 добавление к водной фазе первичных или вторичных алифатич. аминов обеспечивает хорошую экстрагируемость оксихинолинатов в $CHCl_3$ и устойчивость их хлороформных р-ров. Наиболее пригодным оказался *н*-бутиламин. Аналогичное влияние оказывают алифатич. спирты и моноэфиры этиленгликоля, но хлороформные р-ры оксихинолинатов в этом случае менее устойчивы. Показано, что ароматич. амины (анилин, пиридин), простые эфиры и кетоны указанным эффектом не обладают. Установлено, что максимумы светопоглощения хлороформных р-ров оксихинолинатов (360—400 *мμ*) при добавлении аминов и спиртов смещаются на 10—20 *мμ* в длинноволновую область спектра. Л. Горин

**34652. Пурпуреат аммония как индикатор при трилонометрическом определении меди. Якимец Е. М., Чернавина Н. М.,** Тр. Уральского политехн. ин-та, 1956, сб. 57, 106—115

Медь образует комплексный ион с пурпуреатом аммония (I) в широком диапазоне pH (3—12). С повышением pH чувствительность возрастает. В аммиачном буферном р-ре чувствительность I к $Cu^{2+}$ зависит от кол-ва введенного буферного р-ра. Чувствительность р-ции уменьшается с увеличением конц ии $NH_3$ в пробе. Cu можно титровать комплексоном III при различных значениях pH в присутствии I. Точка перехода отчетлива при pH 4 в интервале 1—500 *мг/мл* Cu и при pH 7,5 в интервале 0,1—700 *мг/мл* Cu. Мешают $Zn^{2+}$, $Ni^{2+}$, $Ca^{2+}$, $Mg^{2+}$, $Pb^{2+}$, $Cd^{2+}$, $Fe^{3+}$ при pH 10, $Fe^{2+}$, $Cd^{2+}$, $Pb^{2+}$, $Ni^{2+}$, $Zn^{2+}$ и $Mn^{2+}$ при pH 7,5 и $Fe^{2+}$, $Cd^{2+}$ и $Pb^{2+}$, при pH 4. $Ni^{2+}$ и $Mn^{2+}$, мешающие определению жесткости, не образуют комплексов с комплексоном III при pH 4, а $Ca^{2+}$ и $Mg^{2+}$ при pH 4 и 7,5. В. Сазанова

**34653. Визуальное титрование с применением диэтилдитиокарбамата. Сообщение IV. Определение меди. Сообщение V. Определение кадмия. Викбольд** (Visuelle Titrationen unter Verwendung von Diäthyldithiocarbaminat IV. Mitt. Die Bestimmung des Kupfers. V. Mitt. Die Bestimmung des Cadmiums. Wickbold Reinhold), Z. analyt. Chem., 1956, **152**, № 5, 338—342; 342—345 (нем.)

*IV*. При встряхивании осадка, образующегося при взаимодействии Cu с диэтилдиотиокарбаматом Na (I) в присутствии винной к-ты и щелочи, с $CHCl_3$ хлороформный слой окрашивается вследствие экстракции Cu-комплекса; при титровании р-ром $HgCl_2$ образуется бесцветный диэтилдитиокарбамат Hg. К анализируемому р-ру (<100 *мл*) прибавляют 10 *мл* 10%-ного р-ра винной к-ты (в присутствии Ni, Co, Pb и Cd вместо р-ра винной к-ты добавляют 20 *мл* 10%-ного р-ра комплексона III). Добавляют 10%-ный р-р NaOH до щел. р-ции по фенолфталеину + избыток 1 *мл* и разбавляют до ~ 100 *мл*. Добавляют необходимый избыток ~ 0,1 н. р-ра **I**, 10—25 *мл* $CHCl_3$, встряхивают и экстрагируют еще 3—4 порциями $CHCl_3$. Органич. экстракты промывают 50 *мл* р-ра для промывания (1 *мл* 10%-ного р-ра NaOH разбавляют до 1 *л*), водн. слой встряхивают с 10 *мл* $CHCl_3$, к объединенным органич. экстрактам добавляют 10 *мл* ацетатного буферного р-ра с pH 5 и титруют 0,001 или 0,01 н. р-ром $HgCl_2$ до перехода окраски оранжевого слоя в бесцветную. Bi, Tl, большие кол-ва Pb мешают. Ag осаждают в форме AgCl, при наличии Hg р-р **I** добавляют меньшими порциями и бесцветные экстракты отбрасывают.

*V*. Экстрагируют хлороформом осадок, образующийся при взаимодействии $Cd^{2+}$ с **I** в присутствии $CN^-$ и щелочи, карбамат кадмия переводят в Cu-комплекс; при его титровании р-ром $HgCl_2$ в результате р-ции обмена образуется бесцветный диэтилдиотиокарбамат Hg. pH анализируемого р-ра (<100 *мл*) устанавливают на уровне 11—12 при помощи 10%-ного р-ра NaOH, добавляют избыток NaOH (несколько *мл*), KCN и 10 *мл* ~ 0,1 н. р-ра **I**. Через 15 мин. встряхивают, добавляют ~ 25 *мл* $CHCl_3$ и встряхивают 1 мин. Органич. слой отделяют и снова встряхивают водн. слой с $CHCl_3$ (дважды порциями по 25 *мл* и 1 раз по 10 *мл*). Объединенные органич. экстракты промывают с помощью 50 *мл* р-ра для промывания (1 *мл* 10%-ного р-ра NaOH разбавляют до 1 *л*), промывают полученный водн. р-р с помощью 10 *мл* $CHCl_3$, к объединенным органич. экстрактам добавляют 10 *мл* ацетатного буферного р-ра с pH 5 и 5 *мл* р-ра $CuSO_4$ (к 1,25 *г* $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ добавляют 10 *мл* 1 н. $H_2SO_4$ и воду до 1 *л*) и встряхивают (органич. фаза окрашивается в желтый цвет). Титруют, не разделяя фаз, 0,01 или 0,001 н. р-ром $HgCl_2$ до перехода окраски органич. слоя в бесцветную. Pb, Bi и Tl мешают титрованию. Сообщение III см. РЖХим, 1957, 30937. Т. Леви

**34654. Определение ионов цинка и свинца с помощью ферроцианида калия. Эрдеи, Полош** (Die Bestimmung von Zink- und Blei-Ionen mit Kaliumhexacyanoferrat (II). Erdey Ladislaus, Pólos Ladislaus), Z. analyt. Chem., 1956, **153**, № 6, 411—415 (нем.)

При определении Zn и Pb титрованием р-ром $K_4Fe(CN)_6$ в качестве индикатора использован вариамин синий B (4-амино-4′-метоксидифениламин). При определении Zn к анализируемому р-ру (20—200 *мг* Zn) добавляют 10 *мл* 20%-ного р-ра $(NH_4)_2SO_4$, 1—2 *мл* 2 н. $H_2SO_4$, 1 каплю 0,1 *M* $K_3Fe(CN)_6$ и 0,2—0,5 *мл* 1%-ного свежеприготовленного водн. р-ра вариамина синего B, нагревают до 60° (не выше) и титруют 0,1 *M* р-ром $K_4Fe(CN)_6$ до исчезновения фиолетовой окраски. Точность метода уменьшается с возрастанием кол-ва Zn от 0,2 до 0,5%. Среднее отклонение результатов от теоретич. составляет 0,25%. При определении Pb к анализируемому р-ру, содержащему 100—1000 *мг* Pb, добавляют 10 *мл* 0,2 *M* формиатного буферного р-ра, 1 каплю 0,1 *M* $K_3Fe(CN)_6$ и 0,2—0,5 *мл* р-ра вариамина синего B, нагревают до 60° и титруют 0,1 *M* р-ром $K_4Fe(CN)_6$. Точность определения удовлетворительна. Стандартное отклонение метода 0,18%. Л. Горин

**34655. Новые реактивы, используемые при хроматографировании на бумаге. Силио-Гомес-Карседо** (Nuevos reactivos para cromatografía papel. Silio Gómez-Carcedo Fernando), Farmacognosia, 1956, **16**, № 40, 113—141 (исп.; рез. англ., франц.)

Обсуждены различные реактивы для опрыскивания бумажных хроматограмм. Для обнаружения пятен органич. к-т, сахаров, фенолов, многоатомных спиртов, уроновых к-т и аминосахаров предложено использовать 2 реактива. Для приготовления 1-го реактива смешивают 4 *мл* 0,5%-ного р-ра *п*-аминобензола в $C_2H_5OH$ (96°), 1 *мл* анилина, 20 *мл* 96%-ного $C_2H_5OH$, насыщенного хлористым Ca, и смесь разбавляют 96%-ным $C_2H_5OH$ до 100 *мл*. При открытии хлоргидрата глюкозамина чувствительность соответствует 0,000015 γ, чувствительность по отношению к органич. к-там меньше, чем при употреблении бромтимолового синего. Для приготовления 2-го реактива к 20 *мл* 0,5-ного р-ра *п*-диметиламиноазобензола в 96%-ном $C_2H_5OH$ прибавляют 5 *мл* 10%-ного р-ра *п*-аминофено-

ла, 3 *мл* 96%-ного $C_2H_5OH$, насыщенного борной к-той, и 2 *мл* 96%-ного $C_2H_5OH$, насыщенного хлористым Са. 2-й реактив дает меньшую чувствительность, чем 1-й реактив. Преимуществами предложенных реактивов является их стабильность и специфичность. Библ. 96 назв. Т. Леви

34656. **Электрохроматография в анализе неорганических веществ. Бош-Ариньо, Кондаль, Монтагут** (Aportaciones analíticas al estudio de la electromatografia inorgánica. Posch Arino Francisco A., Condal Luis, Montagut Miguel), Afinidad, 1956, **33**, № 157-158, 10—27 (исп.)

Подробно описаны история развития методов хроматографии, теоретич. основы электрохроматографии, техника проведения исследований, необходимая аппаратура, способы приготовления хроматографич. бумаги и примеры определения некоторых катионов. Н. Туркевич

34657. **Разделение молибдена и рения методом ионообменной хроматографии. Гинзбург Л. Б., Шкробот Э. П.,** Сб. науч. тр. Гос. н.-и. ин-та цвет. мет., 1956, № 12, 89—93

Применяя катионит СБС и сульфоуголь, можно количественно разделить Мо и Re при их отношении от 1 : 3 до 300 : 1. При некоторой кислотности среды Мо полностью находится в катионной форме, а Re — в анионной форме. Количественно разделить Мо и Re на анионите ММГ-1 невозможно (удается отделить лишь 70—80% Мо от Re). Re полностью остается в р-ре при рН 2—5, а Мо количественно поглощается сульфоуглем при рН 1—5 и катионитом СБС — при рН 1—6,5. Следовательно, простое пропускание р-ров Мо и Re, имеющих рН 2—5, через катионит позволяет разделить эти элементы. При начальном содержании 20—50 *мг* Мо в р-ре некоторая часть Мо (30—100 γ) не поглощается сульфоуглем вследствие частичного восстановления Мо(6+). Если к р-ру прибавить небольшое кол-во бромной воды и пропустить его через 2-ю колонку, то Мо поглощается количественно. Адсорбируемость Мо на катионите СБС примерно в 50 раз меньше адсорбируемости его на сульфоугле, несмотря на то, что обменная емкость катионита СБС больше емкости сульфоугля. Это объясняется тем, что катионит СБС обладает более сильными восстановительными свойствами, чем сульфоуголь. Для разделения Мо и Re анализируемый р-р с рН 3—5 (по метиловому оранжевому) пропускают через колонку с сульфоуглем или катионитом СБС со скоростью 3—4 *мл/мин*. Re при этом остается в р-ре, а Мо количественно поглощается катионитом. Затем колонку несколько раз промывают водой; р-р с промывными водами, содержащими Re, упаривают до 10—15 *мл* и определяют Re роданидным методом. В. Сазанова

34658. **Качественный хроматографический анализ газов с применением двух колонок с различными характеристиками. Льюис, Паттон, Кей** (Qualitative gas chromatographic analysis using two columns of different characteristics. Lewis J. S., Patton H. W., Kaye W. I.), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 9, 1370—1373 (англ.)

Показано, что известная ранее (РЖХим, 1955, 48631) зависимость между величинами времени вымывания ($t$) данного в-ва при различных стационарных фазах в газо-жидкостной хроматографии выражается правильными прямыми при нанесении на график логарифмов $t$. Наклон прямых характерен для каждого из исследованных гомологич. рядов (ГР) (насыщ. углеводороды, циклопарафины, сложные эфиры уксусной к-ты, альдегиды, кетоны и спирты). Для идентификации компонентов смеси, состоящей из членов различных ГР, предложено применять 2 колонки, напр. с трикрезилфосфатом и с маслом для вакуум-насосов. При анализе смеси $CH_3OH$, ацетона, циклопентана и этилацетата первые 2 компонента не удается разделить на колонке с трикрезилфосфатом, последние 2 компонента на колонке с маслом. Сравнение результатов, полученных на 2 колонках, позволяет идентифицировать все 4 компонента. Для удаления альдегидов, сложных эфиров, кетонов и спиртов из смесей с насыщ. углеводородами можно применять аналогичную колонку с 95%-ной $H_2SO_4$, для удаления одних альдегидов — аскарит. Б. Анваер

34659. **Автоматическое дифференциальное потенциометрическое титрование. Электродные системы для титрования в водной и неводной средах. Мальмстадт, Фетт** (Automatic differential potentiometric titrations. Electrode systems for aqueous and nonaqueous titrations. Malmstadt H. V., Fett E. R.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 11, 1757—1764 (англ.)

Описана схема установки для автоматич. дифференциального потенциометрич. титрования, позволяющая получать вторую производную потенциала по объему титрующего р-ра. Установка предусматривает автоматич. закрывание крана бюретки в точке эквивалентности и позволяет проводить титрование с большой скоростью приливания реактива, в некоторых случаях большей 10 *мл/мин*. Рассмотрены случаи применения различных электродных пар для титрования как в водн., так и в неводн. р-рах. Осуществлено титрование $CH_3COOH$ едким натром, бензойной к-ты — метилатом Na в смеси бензол-метанол, анилина — хлорной к-той в лед. $CH_3COOH$, $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ — йодатом K, $Cl^-$ — нитратом Ag и нитратом $Hg^{2+}$ и $CN^-$ нитратом Ag. М. Козловский

34660. **Хронопотенциометрическое титрование. Рейлли, Скрибнер** (Chronopotentiometric titrations. Reilley Charles N., Scribner William G.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 8, 1210—1215 (англ.)

В хронопотенциометрии (РЖХим, 1955, 55300) при спокойном состоянии р-ра через Pt-электроды внезапно пропускают ток определенной постоянной силы и наблюдают за изменением потенциала во времени. По истечении короткого времени — «времени перехода» (transition time) — конц-ия анализируемого в-ва у поверхности электрода совершенно истощается, и происходит резкое изменение потенциала, достигающего значений, соответствующих потенциалу разложения другого анализируемого в-ва или р-рителя. Основное ур-ние хронопотенциометрии $c = 2i\tau^{1/2} nFAD^{1/2}\pi^{1/2}$, где $C$ — конц-ия в-ва, разряжающегося на электроде, $i$ — сила тока, $\tau$ — время перехода, $A$ — площадь электрода, $n$ — число электронов, участвующих в р-ции, $F$ — число Фарадея, $D$ — коэфф. диффузии, $\pi$-3,142. При хронопотенциометрич. титровании так же, как при амперометрич. титровании можно использовать токи, обусловленные электродной р-цией титруемого или титрующего в-ва или продукта их взаимодействия. Титрование производят следующим образом. Вблизи точки эквивалентности определяют время перехода после каждого добавления реактива (при определении времени перехода р-р должен находиться в совершенно спокойном состоянии) и строят график в координатах $\tau^{1/2}$ — кол-во прилитого р-ра (в *мл*). Точку эквивалентности находят экстраполяцией эксперим. прямой на ось абсцисс. В качестве примера приводится титрование арсенита йодом, меди трилоном, железа (2+) церием (4+) и смеси железа (2+) и олова (2+) церием (4+). М. Козловский

34661. **Полярографическое дифференциальное титрование. Хлопин Н. Я., Гейн Л. Г., Бахарева А. А.,** Завод. лаборатория, 1955, **21**, № 2, 135—140

Для оценки чувствительности полярографич. диффе-

ренциального титрования и воспроизводимости получаемых результатов производили титрование $Na_2B_4O_7$ соляной к-той, HCl тетраборатом Na, NaOH р-ром HCl, HCl р-ром KOH, спирт. р-ра KOH р-ром HCl, $Na_2CO_3$ р-ром HCl, $CH_3COOH$ аммиаком, $NH_4OH$ р-ром $CH_3COOH$, винной к-ты р-ром KOH, $KMnO_4$ в присутствии $H_2SO_4$ р-ром соли Мора, $KMnO_4$ в присутствии $H_2SO_4$ р-ром сульфата ванадила, $NH_4VO_3$ в присутствии $H_2SO_4$ р-ром соли Мора, соли Мора в присутствии $H_2SO_4$ р-ром $K_2Cr_2O_7$. Показано, что метод полярографич. дифференциального титрования более чувствителен, чем потенциометрич. компенсационный метод. В некоторых случаях метод имеет существенные преимущества перед амперометрич. титрованием. Точка эквивалентности может быть легко отмечена визуально. В. Сазанова

**34662. Полярографический анализ редких элементов.** Гохштейн Я. П. В сб.: Соврем. методы анализа редких элементов. М., АН СССР, 1956, 45—57

Обзор. Библ. 33 назв. Ф. С.

**34663. Упрощенный способ кулометрического титрования. Хетман** (A simplified form of coulometric titration. Hetman J. S.), Analyst, 1956, **81**, № 966, 543—548 (англ.)

В развитие опубликованной ранее работы (Oelsen W. и др., Angew. Chem., 1952, 64) предложено выполнять кулометрич. титрование с Zn-электродом, отделенным от исследуемого р-ра проницаемой мембраной; указанный электрод соединен с амперметром и погруженным в тот же р-р Pt-электродом. Силу тока регулируют изменением глубины погружения Zn-электрода. Ход кулометрич. титрования и конечную точку оценивают с помощью pH-метра («магический глаз»). Описанный прибор использован для определения Cr и V в сталях. В присутствии $Fe^{3+}$ образующиеся на Pt-электроде (катод) ионы $Fe^{2+}$ восстанавливают Mn (7+), Cr (6+) или V (5+). Выполнено кулометрич. титрование $KMnO_4$; 40 *мл* разб. $H_2SO_4$ (1 : 3) разбавляют до 200 *мл*, добавляют 1 *г* $Fe_2(SO_4)_3$ и известный объем 0,1 н. $KMnO_4$; в стеклянную трубку, нижний конец которой закрыт проницаемой мембраной (из коллодия), вносят разб. $H_2SO_4$ (1 : 20), включают мешалку, устанавливают электроды (индикаторный Pt-электрод и насыщ. к.э.-электрод сравнения) и включают секундомер. Аналогично выполнено кулометрич. титрование $K_2Cr_2O_7$; в сосуд для титрования для повышения чувствительности «магического глаза» добавляют 10 *мл* $H_3PO_4$ (уд. в. 1,70). Результаты достаточно точны. Cr в стали определяют после окисления его с помощью $(NH_4)_2S_2O_8$ (в присутствии $Ag_2SO_4$) до $Cr_2O_7^{2-}$; избыток $H_3PO_4$ устраняет помехи со стороны W. V в стали определяют после окисления его перманганатом K. Описанный метод применен для анализа сталей B.C.S. № 224, 251 и 220. Т. Леви

**34664. Кулометрическое титрование с использованием малоинерционного интегрирующего мотора. Парсонс, Симан, Эймик** (Coulometric titrations with low-inertia integrating motor. Parsons J. S., Seaman William, Amick R. M.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 11, 1754—1756 (англ.)

При использовании малоинерционного механич. счетчика при кулонометрич. титровании устраняется необходимость применения точных электрич. часов и поддержания постоянной силы тока в процессе титрования. Приведена схема установки; указан способ калибрования счетчика. Метод проверен при титровании бихромата электролитически генерируемыми $Fe^{2+}$, хлорида — электролитически генерируемыми $Ag^+$ и к-ты — электролитически генерируемой щелочью. М. Козловский

**34665. Кулометрическое титрование электролитически генерируемыми ионами четырехвалентного урана. Шулц, Томасон, Келли** (Coulometric titrations with electrolytically generated uranous ion. Shults W. O., Thomason P. F., Kelley M. T.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 11, 1750—1751 (англ.)

Электролитически генерируемый U (4+) (из 2 н. $UO_2SO_4$ в 0,5 н. $H_2SO_4$) применяли для определения сильных окислителей: Ce (4+) и бихромата. Католит и анолит (3%-ный р-р $(NH_4)_2SO_4$ в 3%-ной $H_2SO_4$) находились в отдельных сосудах, соединенных солевым мостиком. Индикацию конечной точки титрования производили потенциометрически; причем при определенном, заранее заданном потенциале, генерирующая цепь автоматически выключалась. Опрделяли 0,017—0,26 *мг* Cr и 0,14—2,3 *мг* Ce (4+). Ошибка в большинстве случаев была < 1%. Метод рекомендуется для определения следов сильных окислителей в солях уранила. М. Козловский

**34666. Кулометрическое титрование при помощи электролитически генерируемой металлической меди. Данем, Фаррингтон** (Coulometric titrations with electrolytically plated copper. Dunham John M., Farrington Paul S.), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 10, 1510—1514 (англ.)

Избыток Cu осаждают на генераторном электроде (ГЭ) (из Pt-сетки) из р-ра галогенида Cu (1+) в инертной атмосфере; затем полярность Pt-электрода изменяют — электролитически растворяющаяся Cu вызывает возникновение тока. Внутренний ГЭ имеет диам. 18 *мм*, высоту 40 *мм*; экранированный ГЭ изготовлен из Pt-фольги с Ag-покрытием и погружен в 0,1 F р-р HCl. Индикаторные электроды (ИЭ) изготовлены из Pt-фольги; размеры анода 15×20 *мм*, катода 21×33 *мм*. В ячейку вносят 60 *мл* 0,0 F р-ра NaJ, насыщ. CuJ и забуференный с помощью 1,1 *г* бифталата K. Пропускают $N_2$, ИЭ соединяют параллельно с внутренним ГЭ и генерируют ~1 мин. $J_2$. При ИЭ, отключенных от ГЭ, и изменении полярности внутреннего ГЭ осаждается избыток Cu. При индикаторном токе < 10 *μа* внутренний ГЭ включают как анод; избыток Cu растворяется. Момент растворения Cu определяют экстраполяцией линейного индикаторного тока до нуля. После ~5-секундной генерации $J_2$ внутренний ГЭ включают как катод и осаждают такое кол-во Cu, которое будет достаточным для взаимодействия с выделившимся $J_2$ (от +30 до —40 сек. избытка). После деаэрации вводят анализируемый р-р окислителя и начинают растворение Cu. Время титрования определяют по разности между продолжительностью восстановления и общей продолжительностью окисления. При титровании 0,16—3,2 *мг* $Cu^{2+}$ погрешность ≤ 0,6%. Предварительная деаэрация анализируемого р-ра при помощи очищ. $N_2$ снижает погрешность определения 0,5—0,8 *мг* $Cu^{2+}$ до ±0,3%. При определении 0,4—0,8 *мг* $Fe^{3+}$ погрешность ≤ 1%. Т. Леви

**34667. Кулометрическое титрование железа, церия и ванадия при помощи иона трехвалентного титана. Лингейн, Кеннеди** (Coulometric titration of iron, cerium and vanadium with titanous ion. Lingane James J., Kennedy John H.), Analyt. chim. acta, 1956, **15**, № 5, 465—472 (англ.; рез. нем., франц.)

Изучена зависимость между выходом по току при электролитич. генерации $Ti^{3+}$ на Pt-катоде в среде $H_2SO_4$ и HCl и плотностью генерирующего тока, конц-ией Ti (4+) и конц-ией к-ты. Выход по току определяли при помощи кривых тока — катодный потенциал; последний измеряли по отношению к внешнему насыщ. к. э. Предположено, что выход по току при генерации $Ti^{3+}$ характеризуется зависимостью $(i - i_н)/i$, где $i$ — общий ток при данной плотности (или при данном катодном потенциале), $i_н$ — ток при том же катодном потенциале в р-ре, содержащем только к-ту. При плотности генерирующего тока (площадь

Pt-катода 14,9 *см*²) 0,95 *ма/см*², при конц-ии $TiCl_4$ 0,3 *M*, выход по току в среде 6 и 8 *M* HCl составлял 80 и 99,8%; на основании описанных кривых получены значения соответственно 82 и 100%. В среде 4 *M* $H_2SO_4$, при конц-ии $TiOSO_4$ 0,5 *M*, и той же плотности тока, выход по току составлял 99,2%; на основании описанных кривых получено значение 94%. В среде 6—8 *M* $H_2SO_4$ при конц-ии $TiOSO_4$ 0,6 *M* выход по току $Ti^{3+}$ был 100%-ным при плотности тока $\leqslant 3$ *ма/см*². Выполнено кулонометрич. титрование $Fe^{3+}$, $Ce^{4+}$, V (5+) и V (4+) (вспомогательный анод — Cd-стержень в 1 *M* $H_2SO_4$) в среде $N_2$. Погрешность определения 2—23 *мг* $Fe^{3+}$ в 100 *мл* (напряжение у индикаторных электродов 150 *мв*) при потенциометрич. и амперометрич. оценке конечной точки меньше 0,3%. Погрешность определения 1,5—58 *мг* $Ce^{4+}$ в 100 *мл* р-ра $< 0,7\%$ (напряжение у индикаторных электродов 500 *мв*). Восстановление V (5+) происходит в 2 стадии; вследствие того, что пара V (5+) — V (4+) ведет себя обратимо, а пара V (4+) — V (3+) необратимо, возможно амперометрич. определение обеих конечных точек. Погрешность определения 4,4—10 *мг* V (4+), V (5+) в 100 *мл* р-ра (напряжение у индикаторных электродов 375 *мв*) $< 0,5\%$. Т. Леви

34668. **Кулометрическое титрование сернокислого *n*-метиламинофенола и гидрохинона с помощью четырехвалентного церия. Ферман, Адамс** (Coulometric titration of *p*-methylaminophenol sulfate and hydroquinone by cerium (IV). Furman W. H., Adams R. N.), Analyt. Chem., 1953, **25**, № 10, 1564—1565 (англ.)

Изучена возможность кулонометрич. титрования микрограммовых кол-в органич. соединений. Описан метод кулонометрич. титрования сернокислого *n*-метиламинофенола (метола) и гидрохинона с помощью электролитически генерируемого Ce (4+) с использованием достаточно простой аппаратуры. Титрование 1—2 γ гидрохинона дает весьма удовлетворительные результаты; ошибка титрования ~9—110 γ сернокислого *n*-метиламинофенола составляет от —2,1 до +4,7%. Предложенный метод непригоден для определения резорцина и пирокатехина. А. Зозуля

34669. **Применение методов высокочастотного титрования в фармацевтическом анализе. Аллен, Геддес, Стакки** (High frequency titrations in pharmaceutical analysis. Allen J., Geddes E. T., Stuckey R. E.), J. Pharmacy and Pharmacol., 1956, **8**, № 11, 956—965; Discuss. 965—966 (англ.)

Обзор. Библ. 14 назв. Т. Леви

34670. **Изучение электродиалитической экстракции. Применение в фармацевтических исследованиях. Молль** (Recherches sur l'extraction électrodialytique. Applications aux sciences pharmaceutiques. Molle L.), Ann. Soc. roy. sci. méd. et natur. Bruxelles, 1956, **9**, № 1, 5—107; № 2, 109—160 (франц.)

Описаны теория электродиализа и опыты электродиализа ряда токсич. катионов и анионов. Изучена электродиалитич. экстракция некоторых антисептиков из пищевых продуктов. С помощью сконструированного автором электродиализатора осуществлено колич. экстрагирование стрихнина, дионина и кодеина изо-сиропов; хинина и фенилэтилбарбитуровой к-ты из свечей, таблеток и пилюль и алкалоидов из различных растительных лекарственных в-в. Т. Леви

34671. **Методы спектрального анализа пород на редкие элементы. Королев В. В.** В сб.: Соврем. методы анализа редких элементов. М., АН СССР, 1956, 16—29

Обзор. Библ. 41 назв. Ф. С.

34672. **Спектральный анализ металлов на Gd, Eu, Sm. Зайдель А. Н., Калитеевский Н. И., Липовский А. А., Разумовский А. Н., Якимова П. П.**, Вестн. Ленингр. ун-та, 1956, № 22, 18—40

Описано определение Gd, Eu и Sm в Zn, U, Be, Bi и Th при конц-иях $\sim 1 \cdot 10^{-5}\%$. Навеску металла в 3—5 *г* обогащают определяемыми элементами при выделении их из пробы с La как носителем. По известной убыли La в процессе обогащения вносят поправку на потери Gd, Eu и Sm. Концентраты этих элементов, отделенные от основы, очищают осаждением в виде оксалатов и гидроокисей, а также экстрагированием эфиром. Обогащенный и очищ. р-р наносят на угольные электроды, пропитанные 2%-ным р-ром полистирола в бензоле. Спектры возбуждают в разряде конденсированной искры при индуктивности 0,15 *мгн* и емк. 0,012 *μф* или в разряде дуги переменного тока. Межэлектродный промежуток 2 *мм*, сила тока 8—9 *а*. Разряд происходит в атмосфере $CO_2$ для ослабления полос циана. Поток $CO_2$ выходит из трубки, расположенной ниже межэлектродного промежутка. Спектры фотографируют на среднем или большом спектрографах. Аналитич. линии (в А) для среднего спектрографа Gd 3422,47 — La 3376,33, Gd 3358,63 — La 3376,33, Gd 3032,85 — La 3104,59, Eu 3907,11 — La 3936.22; для большого спектрографа Eu 3907,11 — La 3936.22, Eu 3971,99 — La 4015,39, Eu 4129,74 — La 4067,39, Sm 4467,34 — La 4432,95, Sm 4420,53 — La 4432,95. Графики строят в координатах $\lg(I_{(ан)} / I_{(ср)}) - \lg C$. На самую чувствительную линию Gd накладываются линии Fe, Cr и Ce. По контрольным линиям Fe 3443.88 и Cr 3368,05 А вносят поправку в конц-ию Gd по известным отношениям интенсивностей мешающих и контрольных линий. Если в пробе присутствует $> 3 \cdot 10^{-4}\%$ La, то сначала точно определяют содержание La, применяя Gd в качестве носителя при обогащении. Описаны особенности анализа металлич. Th, U, Be, Bi и Zr на Gd, Eu и Sm. Г. Кибисов

34673. **Спектрофотометрический метод анализа редких элементов. Синякова С. И.** В сб.: Соврем. методы анализа редких элементов. М., АН СССР, 1956, 30—44

Обзор. Библ. 46 назв.

34674. **Одновременное титрование железа и меди с помощью этилендиаминтетрауксусной кислоты. Спектрофотометрическое определение конечной точки титрования. Ундервуд** (Simultaneous titration of iron and copper with ethylenediaminetetraacetic acid. Spectrophotometric end points. Underwood A. L.), Analyt. Chem., 1953, **25**, № 12, 1910—1912 (англ.)

Метод основан на том, что $Fe^{3+}$ и комплекс $Fe^{3+}$ с этилендиаминтетрауксусной к-той (I) не поглощают при 745 *мμ*, в то время как комплекс $Cu^{2+}$ с I значительно поглощает при этой длине волны. Спектрофотометрич. титрование выполняют на приборе Бекмана. В кюветное отделение прибора вместо кюветодержателя помещают прямоугольную кювету емк. ~ 90 *мл* и зажимают ее с двух сторон зажимами. Металлич. крышку кюветного отделения заменяют деревянной хорошо подогнанной крышкой, имеющей 2 отверстия для мешалки и носика бюретки (отверстия снабжены войлочными прокладками). Деревянную крышку, боковые стенки кюветы (кроме небольшого участка для прохождения светового потока) и находящиеся в кюветном отделении части мешалки и бюретки покрывают черной эмалью. Для определения Fe и Cu аликвотную часть анализируемого р-ра помещают в кювету и прибавляют 25 *мл* буферного р-ра (94,5 *г* монохлоруксусной к-ты растворяют в воде, доводят pH р-ра до 2,0 прибавлением NaOH и разбавляют до 1 *л*). Если pH р-ра в кювете отклоняется от 2, то прибавляют р-р NaOH до pH ~ 2, разбавляют до ~50 *мл* водой и оставляют на 1 час. Помещают кювету в кюветное отделение

прибора и титруют стандартным р-ром I (~14,6 *г* I взмучивают в воде, прибавляют NaOH до растворения к-ты, разбавляют до 500 *мл* и устанавливают титр р-ра по стандартному р-ру $Cu^{2+}$). Первый перегиб кривой титрования отвечает $Fe^{3+}$, второй — $Cu^{2+}$. Если анализируемый р-р не содержит $Cu^{2+}$, последнюю следует добавлять перед титрованием. При определении Fe и Cu в сплавах A ~2 *г* сплава растворяют в разб. HCl, пропускают ток HCl, осадок Al отделяют и тщательно промывают, фильтрат упаривают до 15—25 *мл*, доводят pH до 2, прибавляют 25 *мл* хлорацетатного буферного р-ра, разбавляют до ~50 *мл* и далее поступают, как описано выше. А. Зозуля

34675. **О хемилюминесцентном количественном анализе. Анализ фенолов. Пономаренко А. А.,** Науч. зап. Львовск. торгово-экон. ин-та, 1956, вып. 2, 192-198

Сконструирован новый аппарат для хемилюминесцентного анализа для работы как в темноте, так и при свете. Показано, что с помощью хемилюминесцентного метода можно количественно определять фенол, резорцин, гидрохинон, пирогаллол А, лактозу, сахарозу, аскорбиновую к-ту. Установлено, что с увеличением конц-ии гидрохинона максимум свечения смещается во времени. Для объяснения этого явления высказана рабочая гипотеза. Хемилюминесцентный метод анализа по чувствительности может быть отнесен к группе микрохим. методов, а по точности примерно соответствует фотометрич. методу. В. Сазанова

34676. **Применение радиоизотопов в аналитической химии. Лелиарт** (Analytische toepassingen der radioisotopen. Leliaert G.), Meded. Vlaamse chem. verenig., 1956, 18, № 4, 66—82 (голл.)

Обзор. Библ. 72 назв. Ф. С.

34677. **Применение радиоактивных изотопов в аналитической химии редких элементов. Алимарин И. П.** В сб.: Соврем. методы анализа редких элементов. М., АН СССР, 1956, 7—15

Обзор. Библ. 13 назв.

34678. **Применение вакуумной техники в аналитической химии. Гулднер** (Anwendungen der Vakuum-Technik in der analytischen Chemie. Guldner W. G.), Vakuum-Technik, 1956, 5, № 7, 159—166 (нем.)

Обзор. Библ. 9 назв. Т. Леви

34679. **Абсорбционная колонка, находящая разнообразное аналитическое применение. Хауздинг** (Vielseitig verwendbare analytische Absorbtionskolonne. Hausding D.), Z. analyt. Chem., 1955, 145, № 1, 1—5 (нем.)

Описан прибор для улавливания газов и паров в процессе анализа органич. в-в, состоящий из абсорбционных сосудов, соединенных с помощью нормальных шлифов. Использование шлифов вместо резиновых трубок обеспечивает простоту обращения с прибором и исключает один из серьезных источников ошибок. Возможность титрования непосредственно в абсорбционном сосуде предотвращает ошибки, связанные с переливанием р-ров из прибора в колбы для титрования. Подробно описано применение прибора для определения $NH_3$ в солях аммония и сульфита совместно с карбонатом, а также для анализа пектинов. Прибор может быть использован также для определения $CO_2$ в органич. в-вах, минералах, пиве и других продуктах; при определении $NH_3$ по Кьельдалю, нитрата по Деварду и $H_2O$ по Фишеру, а также для определения сульфитов, цианидов и оксалатов. Л. Горин

---

**См. также:** История 33371. Определение pH 34831. Комплексные соединения 33549, 34419. Экстракция 36550. Хроматографич. методы анализа 34095, 34096, 34098, 34100—34110, 34834, 34888; 10394Бх, 10395Бх. Полярографич. методы анализа 10371, 10374. Спектральные методы анализа 33496, 34095, 34216, 34789, 34845; 10414Бх. Радиохимич. методы анализа 33439, 33853. Каталитич. методы анализа 33973. Разделение методом дистилляции 35397. Разделение методом термич. диффузии 35398. Микрохимич. методы анализа 33438

## АНАЛИЗ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Редакторы *А. И. Бусев, Ф. П. Судаков*

34680. **Пламеннофотометрическое определение лития с использованием инфракрасных фотоэлементов с заграждающим слоем. Олсопп, Уингфилд** (The flame photometric determination of lithium using infrared barrier layer cells. Allsopp H. J., Wingfield P. M.), Metallurgia, 1956, 54, № 325, 255—259 (англ.)

2-лучевой пламенный фотометр (в котором в качестве источника пламени употребляют смесь светильного газа с воздухом), снабженный ирисовой диафрагмой между линзами в системе коллимации, модифицирован для повышения чувствительности определения Li при употрблении K в качестве внутреннего стандарта. Se-фотоэлементы с заграждающим слоем заменены ИК-фотоэлементами, характеризующимися значительно большей чувствительностью в области, где расположены основные линии поглощения Li и K. Применяли модифицированную горелку Мекера (приведен эскиз). Фотоэлементы (внутреннее сопротивление 50 *ом*) помещали в воздухонепроницаемых контейнерах. Использовали более эффективные K-фильтр (1-*см* слой 2%-ного водн. р-ра $K_2Cr_2O_7$ и 1-*см* слой 0,02%-ного р-ра анилинового синего в 95%-ном $C_2H_5OH$) и Li-фильтр (1-*см* слой 0,2%-ного р-ра родамина B и 1-*см* слой 0,1%-ного р-ра $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ в 8 н. HCl). Для определения Li в Mg-Li-Zn-сплавах (конц-ия Mg и Zn в конечном р-ре ≤4 *г/л*) пробу сплава растворяют в 20 н. $H_2SO_4$, р-р разбавляют до 1 *л* (конечная конц-ия $H_2SO_4$ ~1 н.), к аликвотной порции р-ра (~5 *мг* Li) добавляют 5 *мл* р-ра $K_2SO_4$ (0,5 *мг/мл* $K^+$) и разбавляют до 50 *мл*. При построении калибровочной кривой положение ирисовой диафрагмы регулируют таким образом, чтобы показания pH-метра укладывались в одном и том же интервале. Т. Леви

34681. **Определение калия при помощи рентгеноспектрографа. Гулбрансен** (Potassium determination with the X-ray spectrograph. Gulbransen L. B.), Analyt. Chem., 1956, 28, № 10, 1632—1634 (англ.)

Рентгеноспектрограф (Филипс, с W-лампой и NaCl-кристаллом) использован для измерения *K*-излучения K в флотационных концентратах и хвостах. Измерения ведут в атмосфере He; последний пропускают с постоянной скоростью в 3700 *мл/мин*; при этом скорость счета лишь незначительно меняется при изменении скорости подачи He. Пробы концентратов и хвостов измельчают до ~200 меш. Навеску (~15 *г*) помещают в держатель из пластмассы. Для построения калибровочных кривых употребляли 2 серии образцов с содержанием $K_2O$ 0,8—18,2 и 57,8—61,5%. Поправки на фон не вводили. При анализе концентратов и хвостов расхождение между данными спектрографич. и хлороплатинатного методов составляет, соответственно, 0,3 и 0,4%. Т. Леви

34682. **Амперометрическое определение меди. Васильев А. М., Марунина А. Т.,** Тр. Казанск. хим.-технол. ин-та, 1955, вып. 19—20, 39—47

Разработан метод определения Cu в сплавах амперометрич. титрованием Cu р-ром KSCN после предварительного восстановления сульфитом Na. Навеску сплава 0,2—0,5 *г* растворяют в 10—20 *мл* $HNO_3$ (1 : 1), добавляют 3—5 *мл* $H_2SO_4$ (1 : 1), выпаривают до паров $SO_3$, добавляют 20—30 *мл* воды и после растворения солей по каплям добавляют р-р NaOH до появления мед-

ленно исчезающего осадка. Р-р переносят в мерную колбу и разбавляют до 100 *мл*; аликвотную порцию р-ра 5—10 *мл* помещают в стакан для амперометрич. титрования, добавляют р-р $Na_2SO_3$ до полного растворения первоначально образующегося осадка сульфита Cu, добавляют фосфатный буферный р-р (pH 7,5) (или нейтрализуют р-р по метиловому красному) и титруют амперометрически р-ром KSCN. Точку эквивалентности находят графически. Присутствие Co, Zn, Ni, Pb, Sn, Al не влияет на результаты титрования. Fe в кол-вах ~30% от содержания Cu мешает. Метод проверен на анализе латуни, дюраля и бронзы. Продолжительность 1-го определения 30 мин. В фильтрате после отделения роданида Cu можно определять Zn титрованием оксихинолином. Установлено, что титрование Cu 5,7-дибромоксихинолином не имеет практич. значения. Р. Моторкина

**34683. Определение меди в стали. Хейвуд, Сатклифф** (Determination of copper in steel. Haywood L. J. A., Sutcliffe P.), Analyst, 1956, **81**, № 968, 651—655 (англ.)

Описан простой, быстрый и прямой метод определения Cu в стали, основанный на фотометрировании р-ра комплекса Cu с оксалилгидразоном *бис*-циклогексанона (I). 0,1 *г* образца стали растворяют при нагревании в смеси 5 *мл* HCl и 5 *мл* $HNO_3$. Осадок, выпадающий в случае присутствия в стали Hg и Sn, отфильтровывают. В случае присутствия в сталях больших кол-в Cr прибавляют 5 *мл* $HClO_4$ и р-р упаривают до густых паров (для полного окисления Cr до 6-валентного состояния, на что указывает оранжево-красная окраска р-ра). Р-р охлаждают, прибавляют ~50 *мл* холодной воды, 10 *мл* р-ра лимонной кислоты (500 *г* кристаллич. к-ты растворяют в воде и разбавляют до 1 *л*), нейтрализуют с помощью 10 *мл* $NH_4OH$ (pH 7,5—9,5) и разбавляют до 100 *мл*. Отбирают 10 *мл* р-ра, разбавляют до 100 *мл*, прибавляют 20 *мл* I (0,1 *г* I растворяют 10 *мл* технич. метилированного спирта и 10 *мл* горячей воды, разбавляют до 200 *мл* и фильтруют), разбавляют водой до 100 *мл* и фотометрируют при 570—600 *мм* на абсорбциометре спектра с фильтрами Н 503 и Илфорд № 606. I применим также для открытия Cu (до 0,1%) непосредственно на поверхности металла капельным способом. Помещают 1 каплю смеси HCl, $HNO_3$ и лимонной к-т (4 : 4 : 1) на чистую металлич. поверхность, через ~5 сек. каплю высушивают куском сухой фильтровальной бумаги, бумагу для нейтр-ции избытка к-ты выдерживают над склянкой с $NH_4OH$ и наносят на пятно 1 каплю I, в присутствии Cu появляется голубая окраска, интенсивность которой пропорциональна кол-ву Cu и может быть сравнена с стандартными пятнами на бумаге. С. Кобрина

**34684. Методы определения двухвалентного серебра. Бертолини, Бруно, Санторо** (Metodi analitici di determinazione quantitativa dell'argento bivalente. Bertolini Mario, Bruno Maria, Santoro Vittoria), Gazz. chim. ital., 1956, **86**, № 11, 1124—1128 (итал.)

Изучены методы определения AgO (путем восстановления с помощью $H_2O_2$, $H_2C_2O_4$, $FeSO_4$ и $As_2O_3$), нитрата дипиридила Ag (йодометрич. и весовой — осаждение в форме $[Ag\ Dipy_2]\cdot(ClO_4)_2$) и перхлората дипиридила Ag (путем восстановления $H_2O_2$, $H_2C_2O_4$ и $As_2O_3$ и титриметрич. йодид-йодатный). Установлено, что метод определения AgO при помощи $H_2O_2$ дает плохо воспроизводимые результаты, зависящие от изменения конц-ии $H_2SO_4$; результаты, полученные методом с $H_2C_2O_4$, удовлетворительны; метод с $FeSO_4$ дает весьма неточные результаты. Результаты метода с $As_2O_3$ хорошо воспроизводимы; для подкисления рекомендуется употреблять $CH_3COOH$. При йодометрич. и весовом определении нитрата дипиридила Ag получены достаточно точные результаты (необходимо отметить лишь неустойчивость анализируемых р-ров). Для определения перхлората дипиридила Ag методы с $H_2C_2O_4$ и $As_2O_3$ неприменимы (переход окраски $KMnO_4$ неотчетлив); метод с $H_2O_2$ характеризуется указанными выше недостатками; йодид-йодатный метод дает неудовлетворительные результаты. Т. Леви

**34685. Определение золота в аффинированной платине. Чечнева А. Н.,** Тр. Уральского политехн. ин-та, 1956, сб. 57, 178—182

Золото в 3-валентном состоянии практически количественно осаждается действием HgS. Осаждению Au не мешают Pt, Pd и другие элементы. Разработанный метод определения малых кол-в Au в аффинированной платине позволяет сократить продолжительность анализа более чем в 3 раза и сэкономить расход металла в 5 раз. В. Сазанова

**34686. Модифицированный этилендиаминтетраацетатный метод прямого определения магния. Гхош, Рой** (Modified ethylenediaminetetraacetate method for the direct estimation of magnesium. Chosn A. K., Roy K. L.), Analyt. chim. acta, 1956, **14**, № 6, 504 (англ.; рез. нем., франц.)

Mg определяют после осаждения Ca в форме молибдата (Wiley R. C., Industr. and Engng Chem., Anal. Ed., 1931, 3, 127) титрованием фильтрата р-ром комплексона III при pH 10 (буферный р-р $NH_4OH$-$NH_4Cl$) в присутствии 4—5 капель 0,5%-ного р-ра индикатора солохрома черного Т. Присутствие в фильтрате $(NH_4)_2MoO_4$ не мешает. Сумму Ca + Mg определяют также комплексометрич. титрованием. Т. Леви

**34687. Пламенофотометрическое определение магния в почве и золе растений. Шаррер, Менгель** (Spektralphotometrische Bestimmung des Magnesiums in Bodenauszügen und Pflanzenaschen. Scharrer K., Mengel K.), Landwirtsch. Forsch., 1956, **9**, № 3, 204 (нем.)

Предварительное сообщение о применении пламенно-спектрофотометрич. метода определения малых кол-в Mg в почвенных вытяжках и золе растений. При работе со спектрофотометром фирмы Цейсс рекомендуется использовать пламя смеси водорода с кислородом. При 3700 А и конц-ии Mg 0—150 γ получены отклонения стрелки гальванометра до 100 делений шкалы (четырехкаскадный усилитель). Включением мультифлекс-гальванометра через усилитель повышают чувствительность так, что 10 γ Mg измеряют с отклонением стрелки по шкале на 100 делений. При применении мультифлекс-гальванометра и двухкаскадного усилителя калибровочная кривая распространяется больше, чем на 100 делений шкалы при конц-ии Mg 0—20 γ. Метод позволяет определять Mg без предварительного отделения мешающих ионов. Влияние Ca, напр., устраняют путем введения Ca в типовые р-ры Mg, используемые для построения калибровочной кривой. При определении Mg (0—15 γ) в золе растений предварительно отделяют $PO_4^{3-}$ и $SO_4^{2-}$ — на катионите (леватит и $K^+$ — осаждением на спирт. р-ра в виде KCl. Расхождение между результатами отдельных определений ±0,8%. Расхождение между результатами пламеннофотометрич. и весовым методами 3,5%. Л. Горин

**34688. Определение кальция и магния в спинно-мозговой жидкости спектрофотометрическим титрованием. Зак, Хайндман, Багинский** (Spectrophotometric titration of spinal fluid calcium and magnesium. Zak Bennie, Hindman W. M., Baginski E. S.), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 11, 1661-1665 (англ.)

Ca осаждают в виде $CaC_2O_4$, осадок растворяют в $HClO_4$ и в р-ре определяют Ca спектрофотометрич. титрованием комплексоном III (индикатор — эриохром черный Т) при 660 *мμ*. Mg определяют в центрифугате после отделения $CaC_2O_4$ аналогичным образом. Для

определения Ca и Mg достаточно иметь 1—2 *мл* р-ра, содержащего 0,001—0,005 *мг-экв* обоих элементов.

А. Немодрук

**34689. Скоростное определение карбонатов кальция и магния в известковых породах. Лаффарга-Остерет** (Determinación rápida de los carbonatos cálcico y magnésico en las piedras calizas. Laffarga Osteret J.), Cemento-hormigón, 1956, **22**, № 272, 458—461 (исп.)

Для скоростного определения карбонатов Ca и Mg в известковых породах предлагается растворять пробу в определенном кол-ве (*A*, *мл*) HCl и производить ацидиметрич. и алкалиметрич., титрование в присутствии фенолфталеина (I) и смеси I с тимолфталеином (II). 0,5 *г* (>7% MgO) до 1,0 *г* (<7% MgO) пробы растворяют в 0,5 н. HCl (21 *мл* на каждые 0,5 *г* в-ва), кипятят 5 мин. для удаления $CO_2$ и титруют (*B*, *мл*) на холоду 0,25 н. р-ром NaOH в присутствии 3—4 капель 1%-ного спирт. р-ра **I**. К полученному р-ру прибавляют 3—4 капли 1%-ного спирт. р-ра **II**, 5 *мл* 0,25 н. NaOH и титруют с помощью 0,5 н. HCl до исчезновения фиолетовой окраски (*в*, *мл*). Содержание $MgCO_3$ (в %) вычисляют по ф-ле $M = 2{,}09 \times 0{,}5\ (в - 2a) \times F$/навеска (в *г*), а содержание $CaCO_3$ (в %) по ф-ле $2{,}5(A - B/2)$/навеска (в *г*) — 1,18 *M*. Поправочный фактор *F*, равный 1,6, вычислен по результатам анализа 200 проб пород, содержащих 0—19,9% MgO. Определению мешают растворимые соли, $SiO_2$ и соли $NH_4$ Продолжительность определения < 20 мин.

Н. Туркевич

**34690. Новый метод определения цинка в алюминии и силумине. Макарьянц А. И., Заглодина Т. В., Шувалова Е. Д., Миненко А. Н., Пац. Р. Г.**, Сб. науч. тр. Гос. н.-и. ин-та цвет. мет., 1956, № 12, 138—143

Цинк отделяют от Al и других металлов, находящихся в алюминии и силумине, экстрагированием эфиром в виде роданидного комплекса. После удаления эфира и разрушения роданидного комплекса Zn определение заканчивают экстракционным титрованием р-ром дитизона в $CCl_4$ при определенном pH р-ра или же полярографич. методом.

В. Сазанова

**34691. Определение малых количеств цинка в промывных водах травления. Кнеч** (Die Bestimmung kleiner Zinkmengen in Beizereispül.wässern. Knetsch Margret). Gesundh.-Ingr, 1955, **76**, № 13-14, 211—212 (нем.)

Разработан метод микроопределения Zn титрованием р-ром $K_4Fe(CN)_6$. 200 *мл* анализируемой промывной воды фильтруют, подкисляют с помощью 4 *мл* конц. $H_2SO_4$ и упаривают до образования густых паров. Остаток растворяют в 150 *мл* дистилл. воды и электролитически удаляют Cu. Электролизат упаривают до полного удаления паров $SO_3$. Сухой остаток растворяют в 100 *мл* воды, содержащей 3 *мл* 25%-ной HCl, осаждают Fe аммиаком, осадок отфильтровывают и промывают. Фильтрат упаривают до 10 *мл*, добавляют 1 *мл* конц. HCl и при кипячении титруют р-ром $K_4Fe(CN)_6$ (4,4 *г/л*). Точку конца титрования устанавливают по капельной р-ции с $(NH_4)_2MoO_4$ (1%-ный р-р); появляется коричневая окраска. Соли щел. и щел.-зем. металлов, а также соли аммония титрованию не мешают. Метод дает точные результаты при 0,1—10 *мг* Zn.

Л. Горин

**34692. Объемно-йодатометрический метод определения кадмия. Багбанлы И. Л.**, АзэрбССР элмлер Акад. хэбэрлэри, Изв. АН АзербСССР, 1956, № 5, 29—41 (рез. азерб.)

Осаждают Cd в виде $Cd[Cr(SCN)_4(NH_3)_2]_2$, растворяют в кипящей воде или в горячем разб. р-ре едкой щелочи. Образующиеся ионы $SCN^-$ титруют р-ром $KJO_3$ в солянокислой среде с применением бензола в качестве р-рителя $J_2$. Разработанный титриметрич. метод позволяет быстро и точно определять малые кол-ва Cd в природных материалах и сплавах. Даже большие кол-ва элементов, не осаждаемых солью Рейнеке, не влияют на точность определения Cd.

В. Сазанова

**34693. Амперометрическое и потенциометрическое титрование кадмия при помощи этилендиаминтетраацетата с использованием капельного ртутного электрода в качестве индикаторного. Танека, Оива, Кодама** (Amperometric and potentiometric titrations of cadmium with ethylenediamine tetraacetate using dropping mercury electrode as indicator electrode. Tanaka, Nobuyuki, Oiwa I. T., Kodama Mutsuo), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 10, 1555—1559 (англ.)

При снятии вольтамперных кривых для $1 \cdot 10^{-3}$ *M* Cd (в ацетатном буферном р-ре с pH 4,2), при ионной силе фона 0,1 ($KNO_3$), в присутствии комплексона III (I) отчетливых волн не обнаружено. Потенциал восстановления сдвигался в сторону более отрицательных значений. При соотношении Cd : I = 1 : 1 получена полярограмма, характеризующаяся небольшим током восстановления $Cd^{2+}$. В присутствии 0,001% желатины (II) предельный ток восстановления $Cd^{2+}$ подавляется; изменение кол-ва II влияет на волну восстановления комплекса (К) Cd(2+) с **I**. Конц-ия $Cd^{2+}$, находящегося в состоянии равновесия с К при pH 4,2, значительно меньше конц-ии, которую можно было бы ожидать на основе предельного тока полярограммы. Предположено, что К диссоциирует на поверхности Hg с образованием $Cd^{2+}$ в процессе электролиза. Кинетич. характер токов подтверждается результатами, полученными при изменении высоты столбика Hg и кол-ва **II**. При амперометрич. титровании $Cd^{2+}$ р-ром **I** при —0,7 *в* (насыщ. к. э.) в ацетатном буферном р-ре (pH 4,2), при ионной силе 0,1 ($KNO_3$), достигнуто удовлетворительное совпадение эксперим. и теоретич. конечных точек в присутствии в р-ре 0,001% **II**. При потенциометрич. титровании в аналогичных условиях (0,01% **II**) скачок потенциала происходит ранее конечной точки; отклонение от стехиометрии зависит от начальной конц-ии Cd и повышения силы тока. Для вычисления конц-ии Cd на основе эксперим. конечной точки предложено ур-ние $C = [(i_a - i_r)k(V + v)/V] + cv/V$, где C — конц-ия Cd (в *M*), *V* — начальный объем р-ра Cd (в *мл*), $i_a$ — ток, при котором ведут титрование (в *ма*) $i_r$ — остаточный ток фона (при —0,7 *в*, насыщ. к. э., в *ма*), *k* — чувствительность электрода; $k = i_d/C$, где $i_d$ — диффузионный ток Cd (в *ма*) (в ацетатном р-ре pH 4,2, с ионной силой 0,1), *v* — кол-во **I**, требуемое при потенциале индикаторного электрода —0,7 *в* (насыщ. к. э., в *мл*), *c* — конц-ия р-ра **I** (в *M*).

Т. Леви

**34694. 5,6-бензохинальдиновая кислота как аналитический реактив. III. Определение ртути. Маджумдар, Банерджи** (5:6-benzoquinaldinic acid as an analytical reagent. III. Determination of mercury. Majumdar Anil Kumar, Banerjee Siddheswar), Analyt. chim. acta, 1956, **15**, № 6, 511—513 (англ.; рез. франц., нем.)

5,6-бензохинальдиновая к-та (I) использована для определения Hg в присутствии щел. и щел.-зем. металлов, редкоземельных элементов, Mg, Cr, Fe, Al, Th, Ti, Zr, $UO_2^{2+}$, Pb, Bi, $SO_4^{2-}$, $NO_3^-$, $MoO_4^{2-}$, $VO_3^-$, $WO_4^{2-}$, $AsO_4^{3-}$, $PO_4^{3-}$. Комплекс Hg с I состава $Hg(C_{14}H_8O_2N)_2$ количественно осаждается при pH 1,9—6,0, обезвоживается при 100°, устойчив при 150°, нерастворим в разб. к-тах и органич. р-рителях. При определении Hg к анализируемому р-ру (23,1 *мг* Hg) добавляют 2,5 *г* винной к-ты и ~ 2 *г* $NH_4NO_3$ и разбавляют водой до 300 *мл*. Образующийся осадок растворяют в разб. $HNO_3$, р-р нейтрализуют аммиаком по метиловому красному, подкисляют азотной или уксусной к-той до соответ-

ствующего pH и медленно добавляют 1%-ный водн. р-р натриевой соли I. Осадок отфильтровывают, промывают и высушивают до постоянного веса при 110°. Результаты удовлетворительны. Сообщение II см. РЖХим, 1956, 78387. Р. Моторкина

**34695. Быстрое определение алюминия в железе и стали. Какита, Йокояма** (Rapid determination of aluminium in iron and steel. Kakita Yachiyo, Yokoyama Yû), Sci. Repts Res. Insts Tohoku Univ., 1956, **A8**, № 4, 332—336 (англ.)

Метод основан на экстрагировании оксихинолината Al бензолом и последующем фотометрировании полученного экстракта. 0,5—1 *г* железа или стали растворяют при нагревании в смеси 6—10 *мл* $HNO_3$ (1 : 1) + + 10 *мл* 60%-ной $HClO_4$, нагревают несколько минут после полного растворения, охлаждают, переносят в колбу емк. 500 *мл* и разбавляют $H_2O$ до метки. К 5—25 *мл* полученного р-ра последовательно прибавляют 1 *мл* р-ра $H_2O_2$, 2 *мл* 10%-ного водн. р-ра винной к-ты, 10 *мл* насыщ. водн. р-ра $Na_2SO_3$ и 5 *мл* 20%-ного водн. р-ра KCN, нагревают до 70° (для восстановления Fe), охлаждают, переносят р-р в делительную воронку, прибавляют 2 *мл* 50%-ного водн. р-ра $NH_4NO_3$ + 3 *мл* ацетатного р-ра оксихинолина (3 *г* оксихинолина растворяют при нагревании в 3 *мл* лед. $CH_3COOH$ и разбавляют $H_2O$ до 100 *мл*), HCl или $NH_4OH$ до pH 8,6—9,2 и энергично встряхивают ~1 мин. с 15 *мл* бензола. Бензольный слой фотометрируют на фотометре Пульфриха (фильтр S43) относительно р-ра сравнения, приготовленного аналогично. Конц-ию Al определяют по предварительно построенной калибровочной кривой. Закон Бера соблюдается при конц-ии 0—150 γ Al в 25 *мл* р-ра. Если проба содержит заметное кол-во $Al_2O_3$, не растворившейся в смеси $HNO_3$-$HClO_4$, остаток отфильтровывают, промывают 1%-ной HCl и $H_2O$, озоляют фильтр в Pt-тигле, остаток сплавляют с 1 *г* безводн. $Na_2CO_3$, плав растворяют в $H_2O$ и полученный экстракт после подкисления прибавляют к основному р-ру. Расхождение результатов фотометрич. и весового определений Al ≤ 0,02%; одно определение при содержании в пробе 0,1—2% Al требует ~20 мин.

А. Зозуля

**34696. Спектрофотометрическое определение алюминия в черных и цветных сплавах. Хайнек, Рангелл** (Spectrophotometric determination of aluminum in ferrous and nonferrous alloys. Hynek Robert J., Wrangell Lewis J.), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 10, 1520—1527 (англ.)

Для удаления примесей ряда элементов, мешающих спектрофотометрич. определению Al в форме 8-оксихинолината, предложен 8-оксихинальдин (I). Значительное кол-во примесей предварительно удаляют электролизом на Hg-катоде (удаляется основная масса Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Sn, Zn и Cr). При последующем экстрагировании хлороформом в присутствии I (12,5 *г* I растворяют при слабом нагревании в 25 *мл* лед. $CH_3COOH$, добавляют 200 *мл* воды, фильтруют, разбавляют до 500 *мл*) при pH 9,2 в органич. слой переходят Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ce, Ni, Pb, Sb, Zn, Sn и Ti. Водн. слой экстрагируют хлороформом в присутствии 8-оксихинолина (II) (р-р готовят аналогично I); в водн. слой переходят Mo, Cr, V, W, Ta, Mg, Si; попавшие в органич. экстракт Th, Nb и V не экстрагируются, если непосредственно перед добавлением II ввести $H_2O_2$; Zn удаляют в форме купфероната; Ce может быть удален безводным $Na_2SO_4$ при добавлении $H_2O_2$ перед II. Al определяют спектрофотометрически в р-ре в $CHCl_3$ при 389 *мμ*. Можно вести анализ без предварительного отделения основной массы примесей электролизом на Hg-катоде: анализируемый р-р экстрагируют хлороформом в присутствии I при pH 9,2; водн. слой экстрагируют хлороформом в присутствии II при pH 9,2; из органич. экстракта (содержащего Zr и Al) Zr удаляют в форме купфероната. Nb, Th, U, Zr, Ce ≤ 1 *мг* Ti, < 0,25 *мг* Mo не мешают. Упрощенный метод применим для анализа Al-бронзы (89% C, 9% Al, 2% Fe) Cu-Al-сплава (99,5% Cu, 0,4% Al) и нержавеющей стали с 13% Cr (0,3% Al). Погрешность определения ≤7% Al от ±0,006 до ±0,14%. Т. Леви

**34697. Бесстружковый метод определения алюминия в бронзах и латунях. Подчайнова В. Н.**, Тр. Уральского политехн. ин-та, 1956, сб. 57, 38—42

Разработан быстрый метод определения Al в Al-бронзах и латунях с помощью алюминона после его колич. отделения от Fe, Cu, Mn и Ni. В. Сазанова

**34698. Фотоколориметрическое определение алюминия в шлаках медной и свинцовой плавок посредством стильбазо. Файнберг С. Ю., Бляхман А. А.**, Сб. науч. тр. Гос. н.-и. ин-та цвет. мет., 1956, № 12, 119—129

0,5 *г* шлака сплавляют в Fe-тигле с 3 *г* NaOH и 2 *г* $Na_2O_2$. Плав выщелачивают горячей водой, прибавляют 20 *мл* конц. HCl и нагревают до полного растворения $Fe(OH)_3$. Охлажд. р-р переводят в мерную колбу емк. 500 *мл*, разбавляют до метки и перемешивают. Отбирают 10 *мл* р-ра в мерную колбу емк. 200 *мл*, разбавляют до метки водой и перемешивают. В зависимости от содержания Al отбирают 10 или 20 *мл* р-ра (что соответствует 1 или 2 *мг* шлака) в мерную колбу емк. 100 *мл*, прибавляют 5 *мл* 2,2%-ного р-ра аскорбиновой к-ты (для восстановления Fe (3+)), перемешивают и выдерживают 2—3 мин. Для нейтр-ции аскорбиновой к-ты приливают 4,5 *мл* 0,2 н. NaOH, затем добавляют 30 *мл* р-ра ацетатной буферной смеси (pH 5,40), 15 *мл* 0,02%-ного водн. р-ра стильбазо и доливают до метки водой. pH фотометрируемого р-ра должен составлять 5,2—5,6. Светопоглощение р-ра измеряют на электрофотоколориметре с зеленым светофильтром при толщине слоя 50 *мм*. В качестве р-ра сравнения применяют приготовленный таким же образом р-р реактивов, но без шлака. Наиболее воспроизводимые результаты получены при отношении стильбазо: Al, равном 2 : 1. При 490 *мμ* поглощение р-ров пропорционально содержанию Al в пределах 16,7—62,7 γ в 100 *мл* р-ра. Содержащийся в шлаках $SiO_2$ не влияет на точность определения Al. Продолжительность определения 1 час 10 мин.

В. Сазанова

**34699. Отделение трехвалентного церия от четырехвалентного церия при помощи йодата калия. Хара** (よう素酸カリウムによる三價セリウムと四價セリウムの分離．原重雄），大阪工業技術試驗所季報， Осака когё гидзюцу сикэнсё кихо, Bull. Osaka Industr. Res. Inst., 1956, 7, № 1, 29—30 (япон.; рез. англ.)

При кислотности среды в пределах от pH 3,5 до конц-ии $H_2SO_4$ 1 : 200 Ce(4+) количественно осаждается йодатом, а Ce(3+) остается в р-ре. На этой основе осуществлено отделение Ce(4+) от Ce(3+). В. Левин

**34700. Новый вариант определения таллия в продуктах цинкового производства. Гурьев С. Д., Шкробот Э. П.**, Сб. науч. тр. Гос. н.-и. ин-та цвет. мет., 1956, № 12, 79—88

При определении Tl в технич. материалах фотометрич. методом, основанным на р-ции с кристаллич. фиолетовым, отделяют Sb хим. методом или методом ионообменной хроматографии. Хим. метод основан на различии свойств гидроокисей Sb и Tl. $Tl(OH)_3$ имеет основной характер, нерастворима ни в воде, ни в р-ре NaOH. Гидроокись Sb благодаря амфотерным свойствам растворяется в избытке NaOH. В качестве коллектора при осаждении малых кол-в Tl в р-р, содержащий окислитель (бром или пергидроль), вводят $Fe^{3+}$. При последующем определении Tl связывают $Fe^{3+}$ добавлением $Na_4P_2O_7$. Кол-во Fe не должно превышать 100 *мг*. Присутствие 100 *мг* Mn и 5 *г* $ZnSO_4$ не влияет на полноту

разделения Sb и Tl. Для разделения Sb и Tl при отношениях 1 : 1, 10 : 1, 100 : 1, 1 : 10 методом ионообменной хроматографии в качестве адсорбента применяют катионит СБС в Н-форме (колонка высотой 14 и диам. 1,8 *см*). Sb при конц-ии NaOH 20% полностью остается в р-ре, Tl же в этих условиях полностью поглощается катионитом. Tl количественно адсорбируется катионитом в присутствии $Na_4P_2O_7$, лимонной, винной и щавелевой к-т. Sb полностью остается в р-ре. Для разделения Sb и Tl пропускают через катионит щел. р-ры в присутствии винной к-ты или же слабокислые р-ры (pH3—6) в присутствии винной или лимонной к-т и $Na_4P_2O_7$. Методы дали удовлетворительные результаты при выделении Tl из цинкового электролита, пыли цинкового производства и из металлич. Cd. В. Сазанова

**34701. Микрокристаллоскопическая реакция на олово.** **Корабельник Р. К.**, Завод. лаборатория, 1956, **22**, № 11, 1297

Микрокристаллоскопич. качеств. р-ция на $Sn^{4+}$ основана на взаимодействии $Sn^{4+}$ с $NH_4OH$ и HCl с образованием бесцветных крупных кристаллов в форме октаэдров. На предметном стекле к капле солянокислого р-ра $Sn^{4+}$ добавляют каплю 2 н. $NH_4OH$ (если образуется муть, то добавляют каплю 2 н. HCl), слегка подогревают до образования небольшой каймы солей и охлаждают; появление кристаллов $(NH_4)_2[SnCl_6]$ октаэдрич. формы (через 2 мин.) указывает на присутствие $Sn^{4+}$. Предельное разбавление 1 : 20 000; открываемый минимум 0,5 γ $Sn^{4+}$. Присутствие Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba, Fe(2+), Fe(3+), Zn, Al, Cr(3+), Co, Ni, Mn, Pb, Ag, Hg, Cu, Cd, Bi, Sb, As, Ti, V, Mo и W не мешают. Л. Горин

**34702. Влияние железа на определение олова в латуни и бронзе. Применение радиоизотопов.** **Ла-Роза, Гелд, Тиккер, Ди-Лауро, Калинский** (Effect of iron on determination of tin in brass and bronze. Application of radioisotope techniques. La Rosa C. N., Geld Isadore, Ticker Arthur, DiLauro S. F., Kalinsky, J. L.), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 9, 1447—1451 (англ.)

Методом меченых атомов с использованием $Fe^{59}$ и $Sn^{113}$ детально изучено влияние Fe на результаты определения Sn в латуни и бронзе, оценены точность весового определения Sn, кол-во соосаждающегося Fe и влияние соосаждающегося Fe на растворимость осадков метаоловянной к-ты. Показано, что соосаждение Fe не подчиняется ур-нию адсорбции Гиббса, но согласуется с ур-нием Фрейндлиха $x/m = Kc^{1/n}$, где $x$ — кол-во адсорбированного Fe (в *мг*), $m$ — кол-во $SnO_2$ (в *мг*), $c$ — равновесная конц-ия неадсорбированного Fe (в *мг/мл*), $K$ и $n$ — постоянные для данной системы. А. Зозуля

**34703. Комплексометрическое определение свинца.** **Жалуд, Плашил** (Komplexometrické stanovení olova. Žalud Jaroslav, Plašil Zbyněk), Hutnické listy, 1956, **11**, № 10, 617—618 (чеш.)

Навеску анализируемого материала 0,2—2 *г* обрабатывают 10 *мл* $H_2SO_4$ (1 : 1) и 15 *мл* конц. $HNO_3$ и р-р упаривают до паров $SO_3$. К остатку добавляют воду и вторично упаривают до паров $SO_3$. К охлажд. остатку добавляют 3—4%-ный р-р $H_2SO_4$, насыщ. $PbSO_4$, отфильтровывают осадок, $PbSO_4$ растворяют на фильтре с помощью 100—150 *мл* горячего 20%-ного р-ра $CH_3COONH_4$ и разбавляют до 400 *мл*. Прибавляют 20 *мл* 0,05 *М* р-ра комплексона III (**I**), 1 *мл* р-ра $Fe^{2+}$-$Fe^{3+}$ (смесь 5 *мл* 1%-ного р-ра $K_4[Fe(CN)_6]$, 10 *мл* 1%-ного р-ра $K_3[Fe(CN)_6]$ и 35 *мл* воды), 1 *мл* р-ра бензидина (1 *г* препарата растворяют в 100 *мл* лед. $CH_3COOH$) и при перемешивании оттитровывают избыток **I** р-ром $ZnSO_4$ (0,05 *М*) в разб. $H_2SO_4$. В присутствии Ba и Mg навеску обрабатывают 20 *мл* конц. HCl, прибавляют 10 *мл* конц. $HNO_3$ и выпаривают досуха; остаток обрабатывают 10 *мл* HCl (1 : 1) и вновь выпаривают досуха. Остаток растворяют в 10 *мл* конц. HCl и 50 *мл* горячей воды, фильтруют, промывают горячей водой с добавкой $PbCl_2$, к фильтрату добавляют $NH_4OH$ до слабокислой р-ции, нагревают до 60° и осаждают сероводородом сульфиды I и II групп. Осадок сульфидов промывают сероводородной водой, подкисленной HCl, переносят в колбу, фильтр промывают теплой $HNO_3$ (1 : 1) и водой. После растворения осадка сульфидов к р-ру добавляют 10 *мл* $H_2SO_4$ (1 : 1), упаривают до паров $SO_3$ и далее определяют $SO_4$, как описано выше. Возможно потенциометрич. титрование избытка **I** с индикаторным Pt-электродом и $HgCl_2$-электродом сравнения. Описанный метод применен для определения Pb в металлургич. продуктах и рудах. Т. Леви

**34704. Микрокристаллоскопическое определение титана посредством диантипирилортооксифенилметана.** **Бейлес Р. Г.**, Завод. лаборатория, 1956, **22**, № 11, 1296

Микрокристаллоскопич. качеств. р-ция на $Ti^{4+}$ основана на взаимодействии $Ti^{4+}$ с диантипирилортооксифенилметаном (D) в нейтр. или слабокислой среде с образованием светло-желтых кристаллов малорастворимого комплекса $2D \cdot TiOX_2$, где $X = NO_3^-$, $ClO_3^-$, $ClO_4^-$, $SCN^-$ и $J^-$. В р-рах, содержащих только $Cl^-$ и $SO_4^{2-}$, развивается оранжевая окраска, но осадок не выпадает. Открываемый минимум составляет 2—3 γ $Ti^{4+}$; предельное разбавление 1 : 10 000. Присутствие металлов 1-й и 2-й аналитич. групп, $Al^{3+}$, $Fe^{3+}$, $Fe^{2+}$, $Mn^{2+}$, $Ni^{2+}$, $Co^{2+}$, $Cr^{3+}$, $Sn^{2+}$, $VO_3^-$, $Pb^{2+}$, $Cu^{2+}$ и $Zr^{4+}$ не мешает. Л. Горин

**34705. Определение титана и смеси железа и титана электролитически генерируемыми ионами четырехвалентного церия.** **Дилтс, Ферман** (Determination of titanium and mixtures of iron and titanium with electrolytically generated ceric ion. Dilts Robert V., Furman N. Howell), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 10, 1596—1599 (англ.)

Анализируемые р-ры восстанавливают в редукторе Джонса и проводят кулометрич. титрование с помощью Ce(4+), электролитически генерируемыми из насыщ. р-ра $Ce_2(SO_4)_3$. Определение производят в атмосфере $N_2$. Конечную точку титрования определяют амперометрически при потенциале 0,725 *в* для Ti и 1,300 *в* для Fe по отношению к электроду сравнения из Pb-амальгамы в р-ре $PbSO_4$. В случае титрования смеси Ti и Fe восстановленный анализируемый р-р вливают в р-р $Ce_2(SO_4)_3$, в котором предварительно была проведена генерация Ce(4+) в кол-ве, достигающем ~90% от необходимого для окисления всего Ti (в этом случае требуется предварительное грубое определение кол-ва Ti). При титровании только одного Ti предварительной генерации Ce(4+) не требуется. Погрешность определения Ti без Fe составляет ±0,6% при 0,05—5 *мг* Ti; погрешность определения смеси, содержащей 0,013—0,16 *мэкв* Ti и 0,06—0,12 *мэкв* Fe, составляет ~±0,66% (ошибка определения Ti в указанной смеси ~±0,6% и выше, Fe ~±0,80%). М. Козловский

**34706. Бесстружковое определение титана в стали.** **Лохвицкая А. П.**, Тр. Уральского политехн. ин-та, 1956, сб. 57, 156—161

Разработан метод бесстружкового определения Ti в малолегированных сталях, типа 18ХГТ, и в высоколегированных хромом и никелем нержавеющих жароупорных сталях с помощью хромотроповой к-ты. Продолжительность 30—40 мин. В. Сазанова

**34707. Определение малых количеств циркония в горных породах, минералах и водах.** **Дегенхардт** (Die Bestimmung kleiner Zirkoniumgeharte in Gesteinen, Minerales und Gewässern. Degenhardt Heinz), Z. analyt. Chem., 1956, **153**, № 5, 327-335 (нем.)

0,5 *г* тонкоизмельченной породы или минерала сплавляют в Ni-тигле сначала с 6 *г* NaOH, а затем с 2 *г* $Na_2O_2$, оба раза постепенно повышая т-ру до темно-красного каления. Охлажд. плав растворяют в 400 *мл* воды, добавляют 5 *мг* Ti в виде солянокислого р-ра $TiCl_4$, кипятят, охлаждают, осадок отфильтровывают, промывают 1%-ным NaOH, озоляют в Ni-тигле и повторяют вышеуказанные операции. Остаток растворяют в стеклянном фильтре с помощью 10 *мл* HCl (1 : 1), отсасывают, промывают 10 *мл* HCl (1 : 1) и водой. К полученному р-ру (~200 *мл*) добавляют избыток $NH_4OH$, кипятят 10 мин., охлаждают, осадок отфильтровывают, промывают аммиачным 2%-ным р-ром $NH_4Cl$, отсасывают, растворяют в 2 *мл* конц. HCl, прибавляют 40 *мл* $H_2O$, отсасывают, промывают небольшими порциями воды до получения объема р-ра ~80 *мл*. Прибавляют 300 *мг* твердого $NH_2OH \cdot HCl$ (для восстановления $Fe^{3+}$) и кипятят до обесцвечивания р-ра (2—4 мин.). К охлажд. р-ру прибавляют 5 *мл* 0,15%-ного водн. р-ра ализарина S, разбавляют водой до 100 *мл*, выдерживают 3 мин. в кипящей водяной бане, добавляют 2 *мл* конц. HCl и через 2 часа фотометрируют (максимум светопоглощения фиолетового р-ра образующегося комплекса лежит при 520 *мμ*). Погрешность определения $\pm 2 \cdot 10^{-4}$% Zr при 52—260 γ Zr и $\pm 10 \cdot 10^{-4}$% Zr при 10—50 γZr. Метод применим для определения Zr в воде и р-рах. Д. Коднер

**34708. Полярографическое определение хрома в молибденово-хромовых сплавах. Хиггс** (The polarographic determination of chromium in molybdenum-chromium alloys. Higgs D. G.), Analyst, 1956, **81**, № 968, 656—660 (англ.)

1 *г* сплава растворяют в смеси 5 *мл* 12 *M* HCl и 15 *мл* 6 *M* $HNO_3$ в стакане емк. 250 *мл* (при 0,2 *г* образца для растворения используют 2 *мл* HCl и 10 *мл* $HNO_3$), осторожно нагревают до получения прозрачного р-ра, выпаривают досуха, охлаждают, смывают стенки стакана 10—15 *мл* воды, прибавляют 25 капель $H_2O_2$ и 20 *мл* 5 н. NaOH (при 0,2 *г* образца **15** *мл*), р-р кипятят 10 мин. (для полного окисления Cr(3+) до $CrO_4^{2-}$), охлаждают, переносят в мерную колбу емк. 50 *мл*, прибавляют 1 *мл* 1%-ного р-ра желатины и разбавляют водой до метки (при 0,2 *г* образца применяют колбу емк. 100 *мл* и 2 *мл* р-ра желатины). ~5 *мл* р-ра переносят в полярографич. ячейку, удаляют $O_2$ пропусканием $N_2$ и полярографируют в пределах от —0,5 до —1,3 *в* (капельный Hg-катод). Строят две колибровочные кривые из р-ров, содержащих соответственно 0,05—1,5 и 1—20% Cr. Получены воспроизводимые результаты, совпадающие с результатами хим. методов. Точность метода ± 2—3% при использовании 1-й кривой ± 1—2% при использовании 2-й кривой.

С. Кобрина

**34709. Спектрофотометрическое определение молибдена в двойных сплавах молибдена с ураном. Бейкон, Милнер** (The determination of molybdenum in its binary alloys with uranium by high-precision spectrophotometry. Bacon A., Milner G. W. C.), Analyt. chim. acta, 1956, **15**, № 6, 573—579 (англ.; рез. нем., франц.)

Показана возможность спектрофотометрич. определения Mo в сплавах с U по р-ции образования окрашенного комплекса с $H_2O_2$. Определение проводят в присутствии 1,5 *M* $H_2SO_4$ и 0,18 *M* $H_2O_2$ при 360—380 *мμ*; в этих условиях ошибка за счет U незначительна и элиминируется введением небольшой поправки. Метод достаточно быстр и не требует предварительного отделения Mo. Для сплавов, содержащих > 2,5% Mo, ошибка не превышает ± 1,0%. 1 *г* сплава растворяют в 20 *мл* 50-ной (по объему) $H_2SO_4$ в присутствии $HNO_3$, упаривают до паров $SO_3$, охлаждают, добавляют 20 *мл* воды и повторяют выпаривание для полного удаления $HNO_3$. Охлаждают и разбавляют р-р до 50 *мл* при 23°. Аликвотную порцию р-ра 5 *мл* переносят в мерную колбу емк. 50 *мл*, добавляют 6 *мл* 50%-ной (по объему) $H_2SO_4$ и воду до объема ~ 40 *мл*, р-р термостатируют при 23°, добавляют 1 *мл* $H_2O_2$, разбавляют до 50 *мл* и измеряют оптич. плотность методом дифференциальной спектрофотометрии при 368 *мμ* в 1 *см* кюветах при ширине щели 0,5 *мм*. В случае необходимости вводят поправку на присутствие урана; 1% U эквивалентен 0,0023% Mo. Р. Моторкина

**34710. Применение дифференциальной спектрофотометрии для определения урана в различных двойных и тройных сплавах на основе урана. Бейкон, Милнер** (Applications of differential spectrophotometry to the determination of uranium in various binary and ternary uranium base alloys. Bacon A., Milner G. W. C. Repts Atomic Energy Res. Estybl., 1955, № C/R 1749, 19 pp., ill.) (англ.)

Описан способ спектрофотометрич. определения U в сплавах U-Ti (I); U-Mo (II); U-Ti-Zr (III); U-Mo-Nb (IV). Измерение светопоглощения U при анализе сплавов **I**, **II** и **III** производили в среде 3,6 *M* $H_2SO_4$ на спектрофотометре Бекмана при 430 *мμ* и ширине щели 0,20 *мм* и в среде 3,6 *M* $H_2SO_4$ + 0,2 *M* HCOOH на спектрофотометре Uvispek при 430 *мм* и ширине щели 0,26 *мм* при анализе сплава **IV**. При анализе сплава **I** 1 *г* образца растворяют в смеси 20 *мл* 50%-ной $H_2SO_4$ и 20 *мл* воды, окисляют с помощью $H_2O_2$ и выпаривают до появления паров $SO_3$, охлаждают и разбавляют водой до 50 *мл*. При анализе сплава **II** 1 *г* образца растворяют в 20 *мл* 40%-ной $HNO_3$, добавляют 20 *мл* 50%-ной $H_2SO_4$ и выпаривают до появления паров. Охлаждают, добавляют 25 *мл* воды, вновь выпаривают, охлаждают и разбавляют водой до 50 *мл*. При анализе сплава **III** приготовляли синтетич. р-р из $U_3O_8$, Zr и Ti в $H_2SO_4$. При анализе сплава **IV** 1 *г* образца растворяют в Pt-тигле в 10 *мл* 40%-ной $HNO_3$, прибавляют несколько капель конц. HF и закрывают. Охлаждают, прибавляют по каплям HF до растворения сплава, а затем 20 *мл* 50%-ной $H_2SO_4$, выпаривают, охлаждают, промывают крышку и стенки тигля 5%-ной $H_2O_2$, снова выпаривают, охлаждают прибавляют 20 *мл* 0,5 *M* HCOOH и разбавляют водой до 50 *мл*. Калибровку спектрофотометра производят по р-ру $U_3O_8$ в $H_2SO_4$ ($U_3O_8$ растворяют в миним. кол-ве $HNO_3$, добавляют 20 *мл* 50%-ной $H_2SO_4$, выпаривают до появления паров $H_2SO_4$, охлаждают и разбавляют водой до 50 *мл*). Поправку на поглощение Ti, Mo, Zr, Nb при 430 *мμ* определяют по искусственно приготовленным смесям из *a*% $U_3O_8$ и *b*% металла. Метод применим к сплавам, содержащим U от 40% и выше. Ошибка определения U составляет ± 0,1%. Отмечена необходимость контроля кислотности и т-ры р-ров.

Л. Лифшиц

**34711. Определение урана в акцессорных минералах. Старик И. Е., Атрашенок Л. Я., Крылов А. Я.**, Докл. АН СССР, 1956, **111**, № 3, 644—646

Метод колич. определения U заключается в сплавлении кристаллика исследуемого минерала с перлом NaF и последующем наблюдении люминесценции перла на фотометре. В зависимости от состава минерала в перл для полного растворения минерала наряду с NaF вводят различные соли ($Na_2CO_3$, $Na_2B_4O_7$ и др.). При отношении минерала: NaF, равном от 1 : 40 до 1 : 2000, и применения фотометра ГОИ (1948 г.) указанным способом открывают (1,0—40,0) $\cdot 10^{-3}$% U.

Д. Васкевич

**34712. Определение содержания урана в радиоактивных минералах методом авторадиографии. Умамахесвара рао, Кришнасвами** (Determination of uranium content in radioactive minerals by autoradiography. Umamaheswararao G. V.,

Krishnaswamy R.), Proc. Indian Acad. Sci., 1956, **A44**, № 3, 144—151 (англ.)

С целью разработки методики колич. определения U в минералах по оптич. плотности почернения (ОПП) радиоавтографов изучали влияние на ОПП: содержания U в минерале, экспозиции, продолжительности проявления и т-ры проявителя. Радиоавтографы получали контактным методом на пластинках Илфорд-С2 с толщиной эмульсии 50 μ; проявитель — Кодак-Д19. ОПП измерялась микрофотометром. Содержание $U_3O_8$ в образцах минералов изменялось в пределах 12,7—86,5%, экспозиция 1—7 суток, продолжительность проявления 1—7 мин., т-ра проявителя 23—32°. Показано, что ОПП прямо пропорциональна произведению содержания $U_3O_8$ в образце на продолжительность экспозиции. Оптимальная продолжительность проявления при т-ре 26° составляет 3—5 мин. Небольшое изменение продолжительности проявления вне указанных пределов мало влияет на ОПП. Рекомендуемая т-ра проявителя 25—29°. А. Гутмахер

**34713. Отделение следов марганца электролизом на обновляющемся ртутном катоде. Кориу, Дириан, Ире** (Séparation des traces de manganèse par électrolyse sur cathode de mercure renouvelée. Coriou H., Dirian J., Huré J.), Analyt. chim. acta, 1955, **12**, № 4, 368—381 (франц.; рез. англ., нем.)

Изучено выделение следов Mn (порядка 1 *мг* Mn в 100 *мл*) при pH ⩽1. Капающая из капилляра Hg создавала на дне электролизера Hg-катод площадью 1 *см*². Обновление катода достигалось тем, что получаемая в процессе электролиза амальгама по мере поступления свежей Hg стекала через изогнутую капиллярную трубку в стакан со скоростью 7 *мл/час*. Анод — Pt-пластинка или Pt-сетка. Сила тока 4 *а*. Процесс выделения Mn контролировали радиохим. методом по изменению активности р-ра. Изучено влияние некоторых факторов на кинетику выделения Mn в 2,5 н. $H_2SO_4$: начальной конц-ии Mn, величины поверхности анода, вязкости р-ра (добавляли глицерин) и силы тока. Дана математич. интерпретация ряда кривых. Метод применен для колич. выделения следов Mn из р-ра $BeSO_4$ (изучено влияние кислотности р-ра и скорости обновления катода), а также из р-ров $Ca(ClO_4)_2$ и $U(SO_4)_2$. Продолжительность электролиза при колич. выделении следов Mn ∼7 час.

М. Козловский

**34714. Спектрофотометрическое определние рения. Мелош, Мартин** (Spectrophotometric determination of rhenium. Meloche Villiers W., Martin Ronald L.), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 11, 1671—1673 (англ.)

Метод основан на измерении светопоглощения $ReCl_6^{2-}$, образующегося при восстановлении перрената в солянокислой среде. Благодаря колич. образованию $ReCl_6^{2-}$ и полному исключению влияния Cr путем введения его в таком же кол-ве в р-р холостого опыта метод отличается высокой точностью. К 6—7 *мл* анализируемого р-ра, содержащего 0,07—1,4 *мг* Re, добавляют 25 *мл* конц. HCl, пропускают $N_2$ и вносят 1 *мл* ∼0,045 *M* $CrCl_2$. Через 2 мин. для окисления избытка Cr (2+) до Cr (3+) в течение 2—3 мин. пропускают воздух. Разбавляют водой до 50 *мл* и измеряют светопоглощение при 281,5 *мμ*, используя в качестве р-ра сравнения р-р холостого опыта. Содержание Re определяют, исходя из мол. коэфф. погашения, равного 12 750. Максим. ошибка ⩽0,7%. А. Немодрук

**34715. Получение концентратов рения. I. Выделение, открытие и определение рения из местного молибденита. Дука** (Obţinerea concentraţelor de rheniu. I. Separarea, identificarea şi dozarea rheniului din molibdenita indigenă. Duca A.), Studii şi cercetări ştiinţ, 1954, **5**, № 1-2, 83—97 (рум.; рез. русс., франц.)

Изучена система $HReO_4$ + ($MoO_3$ + $H_2O$) при различных конц-иях компонентов, близких к реальным. Найдено, что наиболее подходящим методом получения концентрата Re из молибденита является разложение молибденита конц. азотной к-той с последующей дистилляцией сернокислого р-ра. В полученном концентрате Re открывают по цветным р-циям и полярографически; колич. определение Re производят фотометрич. методом. Установленно, что 1 *кг* молибденита (78% $MoS_2$) содержит 1,50—1,70 *мг* Re. Описанный метод применим для получения концентратов Re, используемых при производстве металлич. Re и различных соединений Re. Резюме автора

**34716. Разделение железа в различных валентных состояниях методом хроматографии на бумаге. Стивенс** (The separation of iron valencies by paper chromatography. Stevens H. M.), Analyt. chim. acta, 1956, **15**, № 6, 538—542 (англ.; рез. нем., франц.)

Описано разделение $Fe^{2+}$ и $Fe^{3+}$ в ацетатном буферном р-ре на бумаге ватман № 1 в нисходящем потоке, с использованием в качестве подвижной фазы смеси из 40 *мл* *н*-$C_4H_9OH$, 25 *мл* $C_2H_5OH$, 25 *мл* лед. $CH_3COOH$ и 35 *мл* $H_2O$. Листы бумаги предварительно промывают 2 н. HCl и водой; р-ритель вводят в камеру и выдерживают в ней ∼18 час. По 0,1 *мл* р-ров $Fe^{2+}$ и $Fe^{3+}$, забуференных до pH 4, наносят на линию старта; после высыхания бумагу помещают в камеру и хроматографируют до перемещения фронта р-рителя на 16—17 *см* (2,5—3 часа). Высушенную хроматограмму обрабатывают парами кипящей воды, содержащей 8-оксихинолин. $R_f$ для $Fe^{2+}$ 0,2—0,3, для $Fe^{3+}$ 0,8—0,9. При конц-ии $Fe^{2+}$ > конц-ии $Fe^{3+}$ $R_f$ для $Fe^{2+}$ составляет 0,2, для $Fe^{3+}$ 0,6. Для определения кол-ва Fe соответствующие участки хроматограмм вырезают, подвергают мокрому озолению в присутствии 10 *мл* $HNO_3$ и 2 *мл* $HClO_4$ (обработка $H_2O_2$ и HCl вызывает восстановление части $Fe^{3+}$ до $Fe^{2+}$, возможно, под действием образующейся из целлюлозы глюкозы); полученный р-р разбавляют до 100 *мл*. К аликвотной порции добавляют 10 *мл* 20%-ного р-ра KSCN в 2 н. HCl, экстрагируют 50 *мл* этилацетата и фотометрируют с зелеными фильтрами Илфорд № 604. Установлено, что состав оксихинолината Fe (2+) соответствует ф-ле $Fe(C_9H_6ON)_2 \cdot 2H_2O$. Т. Леви

**34717. Определение железа в почвенных вытяжках с помощью хлорида трехвалентного титана. Шпаусус** (Bestimmung von Eisen in Bodenauszügen usw. mit Titan-III-chlorid. Spauszus Sigmar), Z. Pflanzenernähr. Düng., Bodenkunde, 1956, **75**, № 2, 162—164 (нем.)

Метод определения $Fe^{3+}$ титрованием р-ром $TiCl_3$ применен для анализа почвенных вытяжек. Для приготовления титранта 50 *мл* 15%-ного р-ра продажного $TiCl_3$ кипятят 1 мин. с 100 *мл* 25%-ной HCl и добавляют ∼2 *л* кипяченой воды; полученный р-р хранят в темной склянке в атмосфере $CO_2$. Для титрования применяют бюретку с длинным оттянутым концом, глубоко погруженным в титруемый р-р. В процессе титрования в титруемый р-р 2—3 раза добавляют $NaHCO_3$ для защиты р-ра от воздуха выделяющимся $CO_2$. Титруют при 60° в присутствии нескольких капель метиленового синего; переход окраски из зеленой через синюю в бесцветную. Л. Горин

**34718. Приборы для определения гидридов бора. Применение хлорида трифенилтетразолия в качестве реагента. Кунс, Форсайт, Мейзи** (Boron hydride monitoring devices. Employing a triphenyltetrazolium chloride reagent. Kuhns L. J., Forsyth

R. H., Masi J. F.), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 11, 1750—1752 (англ.)

Определение малых конц-ий гидридов бора (ГБ) в воздухе основано на способности хлоргидрата трифенилтетразолия восстанавливаться в щел. среде ГБ с образованием окрашенного в красный цвет. формазана. Определение ГБ полевым прибором производится промыванием анализируемого воздуха (АВ) через бумажный кружок, пропитанный 2 каплями р-ра реагента (растворяют 0,5 *г* хлоргидрата трифенилтетразолия в 2,5 *мл* пиридина и 2,5 *мл* воды, прибавляют 25 *мл* хинолина и перемешивают). Пропускание АВ через бумажный кружок продолжают до получения на нем отчетливого розового окрашивания. Содержание ГБ в АВ определяют по калибровочной кривой. Автоматич. регистрирующий прибор вместо бумажного кружка снабжен тесьмой, пропитанной тем же реагентом. Через периодически перемещающуюся тесьму прибора автоматически пропускает АВ. Интенсивность образующейся при этом окраски измеряют с помощью фотоэлемента и по калибровочной кривой определяют содержание ГБ в АВ. Ошибка при работе с полевым прибором составляет ± 50%, с автоматич. прибором ± 20%. А. Немодрук

**34719. Углерод в цветных металлах. Часть IV. Содержание углерода в цинке и сплавах цинка. Фишер, Шмидт** (Der Kohlenstoff in Nichteisenmetallen. Teil IV. Der Kohlenstoffgehalt in Zink und Zinklegierungen. Fischer Joseph, Schmidt Walter), Z. Erzbergbau und Metallhüttenwesen, 1956, **9**, № 7, 322—323 (нем.)

Содержание C в цинке и Zn-сплавах легко определяют сожжением в увлажненном $O_2$ при 1000°. Чистый цинк содержит в среднем 2—5 *г/т* C, Zn- сплавы — примерно в 2 раза большее кол-во C. Монокристалл цинка, очищ. методом зонной плавки, практически не содержит C (< 0,5 *г/т* C). Часть III см. РЖХим, 1957, 23461. В. Сазанова

**34720. Титрометрический метод определения кремневой кислоты во фторсодержащих веществах. Шайо, Барна** (Massanalytische Schnellbestimmung der Kieselsäure in fluorhaltigen Stoffen. Sajó I., Barna L.), Acta chim. Acad. sci. hung., 1956, **10**, № 1-3, 19—25 (нем.; рез. русс., англ.); Kohasz. lapok, 1955, **10**, № 1, 14—16 (венг.)

Разработанный ранее (РЖХим, 1955, 52197) метод определения $SiO_2$ применен для анализа фторсодержащих в-в. Анализируемое в-во растворяют в смеси $HNO_3$ и HCl или сплавляют в Ag-чашке с KOH; плав выщелачивают и подкисляют. Из полученного р-ра обработкой NaF и KCl осаждают $K_2SiF_6$, осадок отмывают от к-ты, переносят в горячую воду и освобождающуюся в результате гидролиза HF титруют р-ром NaOH. Резюме авторов

**34721. Об определении окислов азота в воздухе. Сосновский Б. А., Марнер П. М.,** Завод. лаборатория, 1956, 22, № 11, 1302

Установлено, что реактив Грисса — Илосвая, приготовленный обычным способом, непригоден для определения высоких конц-ий окислов N (> 0,1 об. %) вследствие нарушения закономерности между интенсивностью окраски и разбавлением р-ра. При определении высоких конц-ий окислов N рекомендуется применять реактив, в котором увеличено кол-во α-нафтиламина (до 0,5 *г*) и в качестве р-рителя использована 30%-ная $CH_3COOH$. Максим. интенсивность окраски наступает при конц-ии окислов N (в %) 0,1—0,05; 0,05—0,01 и 0,01 соответственно через 15, 20 и 30 мин. Окраска устойчива не более 5 мин. Л. Горин

**34722. Микроопределение фосфора. Чжэнь, Торибара, Уорнер** (Microdetermination of phosphorus. (Chen P. S., Jr, Toribara T. Y., Warner Huber), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 11, 1756—1758 (англ.)

Фосформолибдатный метод определения P с использованием аскорбиновой к-ты (I) в качестве восстановителя (Ammon R., Hinsberg K., Z. physiol. Chem., 1936, **239**, 207) значительно улучшен. Анализируемый р-р, содержащий до 8 γ P, помещают в градуированную пробирку, разбавляют водой до 4 *мл* и прибавляют 4 *мл* р-ра реактива (готовят смешением 6 н. $H_2SO_4$, $H_2O$, 2,5%-ный р-р $(NH_4)_2MoO_4$ и 10%-ный р-р I в соотношении 1 : 2 : 1 : 1). Холостой опыт приготовляют добавлением 4 *мл* р-ра реагента к 4 *мл* воды. Обе пробирки помещают в термостат или водяную баню и при 37° выдерживают 1,5—2 часа. Затем охлаждают до комнатной т-ры и измеряют светопоглощение анализируемого р-ра на спектрофотометре при 820 *мμ*, используя в качестве р-ра сравнения р-р холостого опыта. Метод позволяет определять 0,15 γ P и выше. Ошибка 2%. As мешает. Метод применен для определения P в крови, плазме, сыворотке и моче. Н. Немодрук

**34723. Определение фосфора в низкоуглеродистом феррохроме. Багшо, Пилл** (The determination of phosphorus in low carbon ferro-chrome. Bagshawe B., Pill A. L.), Metallurgia, 1956, **54**, № 325, 251—254 (англ.)

Установлено, что Cr в больших конц-иях замедляет осаждение фосформолибдата аммония. Поэтому при определении P в низкоуглеродистом феррохроме предварительно удаляют Cr в форме $CrO_2Cl_2$. К 2 *г* образца прибавляют 15 *мл* $HNO_3$ (уд. в. 1,42) + 50 *мл* HCl (уд. в. 1,16), после полного растворения образца добавляют 35 *мл* $HClO_4$ (уд. в. 1,54) и выпаривают до густых паров. Добавляют 10 *мл* HCl (уд. в. 1,16) и сильно нагревают до полного окисления Cr; повторяют обработку HCl до 4 раз. Охлаждают, добавляют 10 *мл* HCl (уд. в. 1,16), разбавляют 25 *мл* воды, кипятят 3 мин., фильтруют и промывают горячей HCl (2 : 98). Остаток на фильтре ($SiO_2$) отбрасывают, к фильтрату прибавляют 10 *мл* HBr (уд. в. 1,46)), выпаривают до густых паров, охлаждают, остаток растворяют в 25 *мл* горячей воды и р-р разбавляют до 75 *мл*. Добавляют 8 *г* $NH_4NO_3$, нагревают до 80° и прибавляют 35 *мл* молибденового реактива (к суспензии 100 *г* $MoO_3$ в 240 *мл* воды прибавляют 170 *мл* $NH_4OH$ (уд. в. 0,880), вливают в 1250 *мл* $HNO_3$ (уд. в. 1,20), содержащую 0,04 *г* $NaNH_4HPO_4$, и через 10—12 час. фильтруют). Через 10—12 час. осадок отфильтровывают, промывают холодной $HNO_3$ (2 : 98), растворяют на фильтре с помощью 15 *мл* $NH_4OH$ (1 : 1) и промывают горячей водой. Фильтрат перефильтруют через тот же фильтр (фильтр промывают горячей водой), нейтрализуют муравьиной к-той (уд. в. 1,20) по бромкрезоловому пурпурному и добавляют 2 *мл* избытка HCOOH. Прибавляют 50 *мл* 25%-ного $NH_4Cl$, разбавляют до 200 *мл*, нагревают до кипения и при перемешивании медленно приливают 40 *мл* 1%-ной $CH_3COOH$. Вводят мацерированную бумагу и кипятят 2—3 мин. Осадок отфильтровывают, промывают горячей водой прокаливают при т-ре, не превышающей 650°, охлаждают и взвешивают в форме $PbMoO_4$. Л. Горин

**34724. Титриметрическое определение гипофосфита в присутствии фосфита посредством окисления трехвалентным железом. Састри, Калидас** (Volumetric determination of hypophosphite in the presence of phosphite by oxidation with ferric iron. Sastri M. N., Kalidas Ch.), Recueil trav. chim., 1956, **75**, № 9-10, 1122—1124 (англ.)

Разработан простой и быстрый титриметрич. метод определения гипофосфита в присутствии фосфита, основанный на окислении гипофосфита в среде HCl избытком $Fe^{3+}$ и оттитровании образующегося $Fe^{2+}$ р-ром $Ce(SO_4)_2$ (РЖХим, 1956, 32789). К р-ру, содержа-

щему гипофосфит, прибавляют 2-кратный избыток $Fe^{3+}$ (в виде железоаммониевых квасцов) и HCl до получения 1,2—2,0 н. р-ра, кипятят 20 мин., охлаждают и титруют р-ром $Ce(SO_4)_2$. Полученные результаты удовлетворительно совпадают с результатами стандартных методов. Л. Горин

**34725. Определение малых количеств мышьяка в угле. Олт, Уайтхаус** (Determination of small amounts of arsenic in coal. Ault R. G., Whitehouse A. G. R.), J. Inst. Brew., 1956, **62**, № 5, 425—427 (англ.)

Обычный метод определения As в форме $AsH_3$ видоизменен для простого и быстрого определения As в угле. 0,5 *г* тонкоизмельченного угля смешивают с 0,5 *г* равных кол-в $KMnO_4$ и MgO, помещают в лодочку, содержащую на дне тонкий слой MgO, и сверху засыпают также тонким слоем MgO. Лодочку помещают в кварцевую трубку и производит сожжение в токе $O_2$ ~5 мин. Охлаждают, содержимое лодочки смывают в стакан, добавляют 2 *мл* 50%-ной $H_2SO_4$ и 2 *мл* 30%-ной $H_2C_2O_4$, кипятят до получения прозрачного р-ра, р-р переводят в склянку Гутцейта и разбавляют до 50 *мл*. Прибавляют 10 *мл* 50%-ной $H_2SO_4$, 1 *мл* 50%-ного р-ра KJ и 1 *мл* 5%-ного солянокислого р-ра $SnCl_2$, выдерживают 15 мин. и добавляют 10 *г* гранулированного Zn. Колич. выделение $AsH_3$ происходит за 3 часа при комнатной т-ре; определение выделяющегося $AsH_3$ производят с помощью бумаги, импрегнированной 4%-ным ацетоновым р-ром $HgBr_2$. Сравнение анализируемых и стандратных пятен производят при лампе дневного света в темной комнате. Определяемый минимум 0,25 γ $As_2O_3$. Д. Коднер

**34726. Простой вариант удаления мышьяка в виде трихлорида при определении сурьмы объемным броматным методом. Солнцев Н. И.,** Сб. науч. тр. Гос. н.-и. ин-та цвет. мет., 1956, № 12, 36—44

К 0,1 *г* пыли в конич. колбе прибавляют 2 *г* безводн. $Na_2SO_4$ и 15 *мл* конц. конц. $H_2SO_4$ и постепенно нагревают до выделения белых паров. Закрывают колбу небольшой воронкой с отрезанной трубкой и сильно нагревают до обесцвечивания остатка, охлаждают, опускают в колбу 5 *см²* фильтровальной бумаги и продолжают нагревание до полного обесцвечивания р-ра. К бесцветному р-ру после охлаждения прибавляют 30 *мл* воды, смывая ею стенки колбы, и кипятят р-р 10 мин. для удаления $SO_2$. Горячий р-р, содержащий 12 н. $H_2SO_4$, охлаждают и прибавляют последовательно 3 *г* винной к-ты, 3*г* NaCl и 15 *мл* HCl (уд. в. 1,19). После этого ставят колбу с содержимым (ничем не закрывая ее) на песок лотка, поставленного на кипящую водяную баню. Т-ра на поверхности песка может колебаться в пределах 55—60°. Через 3 часа снимают колбу с лотка бани, к р-ру в колбе прибавляют 60—70 *мл* воды, нагревают до 70° и титруют 0,5 н. р-ром $KBrO_3$ (индикатор метиловый, оранжевый). В конце титрования прибавляют р-р $KBrO_3$ по каплям и хорошо перемешивают. После изменения окраски р-ра отмечают израсходованный объем титрованного р-ра, прибавляют еще 1—2 капли индикатора и 1—2 капли р-ра $KBrO_3$. Если окраска р-ра при этом исчезает, то титрование было проведено правильно. В израсходованный объем титрованного р-ра вносят поправку на холостой опыт. В. Сазанова

**34727. Разделение сурьмы и мышьяка с помощью ализарина. Хухия В. Л., Арешидзе Т. В.,** Завод. лаборатория, 1955, **21**, № 7, 785—787

Разработан метод отделения Sb от As, основанный на осаждении Sb ализарином S (**I**) в присутствии $Na_2SO_4$; ализаринат Sb количественно осаждается при pH 1,5—4,5, нерастворим в 14%-ном р-ре $Na_2SO_4$, а также в 5%-ном р-ре $Na_2SO_4$, подкисленном серной к-той. К сернокислому анализируемому р-ру (~100 *мл*) добавляют 0,2—0,4 *г* $H_2C_2O_4$, нейтрализуют сначала ~10%-ным, а затем ~2%-ным NaOH по метиловому оранжевому и прибавляют в течение 2 мин. при помешивании 15—30 *мл* 0,5%-ного р-ра **I**. Проверяют полноту осаждения тем же реактивом и р-р выдерживают 10—15 мин. Осадок отфильтровывают через неплотный фильтр (белая лента), 6—7 раз промывают 5%-ным р-ром $Na_2SO_4$, подкисленным серной к-той, растворяют на фильтре горячей водой и промывают фильтр до его обесцвечивания. К полученному р-ру (~100 *мл*) приливают 25 *мл* конц. $H_2SO_4$, нагревают до кипения и добавляют~ 0,1 н. $KMnO_4$ до полного обесцвечивания р-ра (разрушение **I**). В обесцвеченном р-ре восстанавливают Sb введением в р-р малыми порциями (5—6 раз) в течение 10—12 мин. ~5 *г* $Na_2SO_3$ при умеренном нагревании, $SO_2$ удаляют кипячением р-ра ~15 мин., проверяют полноту удаления $SO_2$ (платиновую проволоку с ушком опускают в подкисленный серной к-той ~0,1 н. $KMnO_4$ и вносят в паровое пространство колбы; обесцвечивание $KMnO_4$ указывает на неполноту удаления $SO_2$), добавляют 5 *мл* HCl (уд. в. 1,19) и оттитровывают Sb 0,01 н. р-ром $KBrO_3$ в присутствии 2 капель метилового оранжевого. 1 *мл* 0,01 н. $KBrO_3$ соответствует 0,6088 *мг* Sb. *As* определяют также броматометрически в фильтрате после осаждения ализарината Sb. Мешающее влияние $Fe^{3+}$ (образование окрашенного комплекса с **I**, препятствующего наблюдению при создании необходимой кислотности среды и проверке на полноту осаждения) устраняют связыванием $Fe^{3+}$ в оксалатный комплекс перед осаждением Sb. Метод применен для анализа различных руд; сходимость результатов удовлетворительна. Л. Горин

**34728. Комплексометрическое опредеелние висмута. Ради, Эрдеи** (Komplexometrische Wismutbestimmung. Rády Georg, Erdey Ladislaus), Z. analyt Chem., 1956, **152**, № 4, 253—258 (нем.)

1-(*о*-арсонфенилазо)- 2-нафтол- 3,6- дисульфокислота является хорошим индикатором при комплексометрич. определении $Bi^{3+}$. Прибавляют 2 капли 0,5%-ного водн. р-ра Na-соли этого соединения к 100 *мл* титруемого слабоазотнокислого р-ра. Образующееся красное окрашивание при титровании р-ром комплексона III при pH 1—3 переходит в точке эквивалентности в чисто желтое. При определении 2—200 *мг* Bi ошибка составляет ± 0,3%. Относительная ошибка метода ± 0,1%; стандартное отклонение ± 0,07 *мл*. Не мешают Ag, Pb, Cu, Cd, Co, Ni, Mn, Zn, Al, Ca, Ba, Sr, Mg, Na, K и $NH_4^+$. Мешают Th, Ce(4+), Zr, La, U(6+), Fe(3+). Мешающее влияние Fe(3+) легко устраняется восстановлением при помощи аскорбиновой к-ты. Из анионов мешают $PO_4^{3-}$, $Cl^-$, $SO_4^{2-}$ и $F^-$. В. Сазанова

**34729. Манометрическое определение кислорода путем окисления металлической меди. Угла** (Manometric determination of oxygen by oxidation of metallic copper. Uggla Rolf), Naturwissenschaften, 1956, **43**, № 22, 515—516 (англ.)

При манометрич. определении $O_2$ применяют аппарат из стекла пирекс (приведена схема); толстостенный резервуар (Р) (емк. ~500 *мл*) заполняют обезгаженной Cu-проволокой (~0,05 *мм*) и соединяют с Hg-манометром с малым внутренним диаметром. Через боковой ввод Р вводят высушенную над $P_2O_5$ анализируемую смесь; газ отводится через тройник, установленный в месте присоединения Р к манометру. Через некоторое время вводную и отводную трубки запаивают, Р помещают в термостат и измеряют с помощью катетометра манометрич. и барометрич. давления. Затем Р нагревают до постоянного манометрич. давления (регистрируют возможные колебания барометрич. давления). Содержание $O_2$ вычисляют по разности дав-

лений. Для регенерации Cu-проволоки употребляют $H_2$.
Т. Леви

34730. **Определение кислорода в газовых смесях на основе закона Генри — Дальтона. Сенич** (Одреħивање кисеоника у гасним смешама Хенри-Далтоновим законом. Сениħ Радомир), Гласник Шумарског фак. Ун-т Београду, 1954, 8, 313—318 (сербо-хорв.; рез. англ.)

Кислород при т-рах 0°—30° и обычном атмосферном давлении подчиняется закону Генри — Дальтона. Для т-р 0°, 10, 20 и 30° получены константы ($k$ — конц-ия $O_2$ в водн. р-ре, конц-ия $O_2$ в газовой фазе) соответственно 0,700; 0,541; 0,436 и 0,361. В пределах т-ры до 10° имеется линейная зависимость $\lg k$ от т-ры. При определении $O_2$ в смеси газов насыщают им воду пропусканием в течение ~15 мин. и определяют кол-во $O_2$ в воде по методу Винклера. Содержание $O_2$ (в %) в газе вычисляют делением найденного кол-ва растворенного $O_2$ (в *мг/л*) на $k$ для данной т-ры. Обычные отклонения от атмосферного давления не оказывают существенного влияния на растворение $O_2$ в воде. Н. Т.

34731. **К вопросу определения сульфат-иона. Васильев А. М., Тагирова А. Х.**, Тр. Казанск. хим.-технол. ин-та, 1955, вып. 19—20, 237—253

Изучено соосаждение различных кол-в хлоридов Fe, Y, In, Ga, Au, Ni, Bi, Co и Mn с $BaSO_4$. Показано, что $SO_4^{2-}$ можно определять с достаточной точностью в присутствии $FeCl_3$($FeCl_3 : H_2SO_4$ = 3,5 : 1), если определение заканчивается высушиванием при 110° а не прокаливанием. Максим. кол-во Fe соосаждается при отношении $FeCl_3 : H_2SO_4$ = 1,7 : 1. Максим. соосаждение Y происходит при отношении $YCl_3 : H_2SO_4$ = 2,2 : 1. Bi, In, Ga, Au, Co и Mn не соосаждаются. Р. Моторкина

34732. **Сравнительное изучение титриметрического определения сульфида натрия. Фреден, Шварц** (Studiu comparativ despre dozarea titrimetrică a sulfurii de sodiu. Frehden O., Schwartz A.), Rev. chim., 1955, 6, № 1, 48—49 (рум.; рез. русс.)

Приведены результаты сравнения различных методов титриметрич. определения $Na_2S$. Описан метод определения $Na_2S$ в присутствии сульфамидов и тиосульфата титрованием солями Zn и Cu. Указаны области применения метода. Резюме авторов

34733. **Действие свободного хлора на пепсин. Новый метод определения свободного хлора в воде и атмосферном воздухе. Купча, Галя** (Acţiunea clorului liber din apă asupra pepsinei. Propuneri pentru o metodă de determinare a clorului din apă şi din aerul atmosferic. Cupcea S., Galea V.), Rev. igiena microbiol. si epidemiol., 1955, № 1, 21—26 (рум.; рез. русс., франц.)

Установлено, что пепсин инактивируется в результате действия весьма малых кол-в Cl в среде HCl. Отношение между кол-вом Cl и соответствующим кол-вом инактивированного пепсина равно от 1 : 750 до 1 : 500. Хорошо выраженный эффект инактивирования наблюдается при 1 γ Cl на 1 *мл* воды (или 1 γ Cl на 5 *мл* общего р-ра); предел воздействия Cl на пепсин равен ~0,5 *мл* Cl на 1 *л*. Присутствие органич. в-в понижает силу действия Cl на пепсин; Fe и Ca не влияют. Pb обладает значительным инактивирующим действием на пепсин, Br, J, F и Cr подобного действия не проявляет. На основе указанной чувствительной р-ции Cl разработан новый метод определения Cl, который применен для определения Cl в атмосферном воздухе районов промышленных и коммунальных предприятий. Резюме авторов

34734. **Полуколичественный метод открытия йода. Лесин В. И.**, Уч. зап. Марийск. гос. пед. ин-т, 1956, 10, № 3, 115—119

Описана качеств. р-ция открытия $J^-$, основанная на окислении $J^-$ в $JO_3^-$ бромистым роданом (I) (смешивают 100 *мл* воды и 15 *мл* $Br_2$, при энергичном взбалтывании прибавляют по каплям р-р KSCN до обесцвечивания $Br_2$ и разбавляют водой до 200 *мл*) и последующем восстановлении $JO_3^-$ пирогаллом (II); продукт окисления II окрашивает р-р в красно-бурый цвет. К 3 *мл* р-ра KJ различной конц-ии (0,001—1 *мг/мл*) прибавляют 2 *мл* 5%-ного р-ра II и 2 *мл* р-ра I. Время появления и тон окраски зависят от конц-ии $J^-$; это позволяет считать указанную р-цию полуколичеств. методом открытия $J^-$. Чувствительность р-ции 0,0017 *мг/мл* $J^-$, что соответствует предельному разбавлению 1 : 600 000. Открытию $J^-$ не мешают $SO_4^{2-}$, $SO_3^{2-}$, $CO_3^{2-}$, $PO_4^{3-}$, $Cl^-$, $Br^-$, $ClO_3^-$ и $NO_3^-$; мешают $SCN^-$ $S_2O_3^{2-}$, $Fe(CN)_6^{3-}$, $NO_2^-$, $MoO_4^{2-}$, $VO_3^-$, $SCN^-$ и $S_2O_3^{2-}$. Метод применим для открытия $J^-$ в природных водах в полевых условиях. С. Кобрина

34735. **Амперометрическое титрование и полярографическое определение йодидов с использованием вращающегося платинового электрода. Кольтгоф, Джордан** (Amperometric titration and voltammetric determination of iodide with rotated platinum wire indicator electrode. Kolthoff I. M., Jordan J.), Analyt. Chem., 1953, 25, № 12, 1833—1837 (англ.)

Описан полярографич. метод определения $J^-$ при конц-иях $10^{-6}$ — $10^{-3}$ *M* с использованием вращающегося Pt-электрода и электролита состава 1 *M* $H_2SO_4$ + + 0,01 *M* HCN при + 0,65 *в* относительно насыщ. к. э. Разработано несколько методов амперометрич. титрования очень разб. р-ров $J^-$ с использованием различных окислителей и восстановителей. $J^-$ можно титровать стандартным р-ром $KMnO_4$ или $KJO_3$ в среде $H_2SO_4$ до $J_2$ или JCN при + 0,65 *в* относительно насыщ. к. э. Титрование при + 0,2 *в* относительно насыщ. к. э. р-ром Ce(4+) в присутствии HCN, а также р-ром $KMnO_4$ в присутствии ацетона или HCN дает хорошие результаты, однако использование указанных окислителей ограничено помехами от других галоидов. Для определения весьма малых конц-ий $J^-$ разработаны 2 метода, основанные на окислении $J^-$ до $JO_3^-$ и титровании $JO_3^-$. Точность описанных методов амперометрич. титрования составляет 0,2% в интервале конц-ий $10^{-5}$ — $10^{-3}M$ и 1—5% при $10^{-7}$ — $10^{-6}M$.
А. Зозуля

34736. **Об аналитическом применении реакции между арсенитом натрия и феррицианидом, катализируемой четырехокисью осмия. Шоймоши** (Az ozmiumtetroxiddal katalizált nátriumarzenit — ferricianid reakció analitikai alkalmazásai. Solymosi Frigyes), Magyar kém. folyóirat, 1956, 62, № 9, 318—322 (венг., рез англ.)

Показано, что в присутствии четырехокиси осмия каталитич. р-ция в р-ре между феррицианидом и арсенитом Na протекает так быстро, что может быть использована для прямого определения феррицианида с помощью арсенита Na даже при низких конц-иях щелочи. Описано аналитич. определение феррицианидов K, Ni, Zn, Cd, Bi, Co. Метод может применяться также для определения содержания феррицианида в осадках. О. Крылова

34737. **Кулонометрическое определение ферроцианида при помощи электролитически генерируемых ионов четырехвалентного церия. Дилцс, Ферман** (Coulometric determination of ferrocyanide with electrolytically generated ceric ion. Dilts Robert V., Furman N. Howell), Analyt. Chem., 1955, 27, № 8, 1275—1277 (англ.)

Титрующий реактив, Ce(4+), анодно генерировали в том же сосуде, где происходило титрование. Катодное пространство отделяли диафрагмой из пористого стекла. Анод и катод изготавливали из платино-иридиевой фольги. Католитом служил 15%-ный р-р $(NH_4)_2SO_4$

(K₂SO₄ или Na₂SO₄ применять нельзя вследствие образования осадка цериевых квасцов в анодном отделении при просачивании в него католита). Анолит состоял из насыщ. р-ра $Ce_2(SO_4)_3$ в 2 н. $H_2SO_4$. Индикацию конечной точки титрования производили амперометрически. Электродом сравнения служил полуэлемент из Pb-амальгамы в насыщ. р-ре $PbSO_4$ в 1 н. $H_2SO_4$ ($E_0 = -0{,}27$ *в*). Индикаторный электрод—Pt-проволока или Pt-фольга при потенциале 1,210 *в* по отношению к указанному электроду сравнения. Индикаторную цепь вначале большую часть времени оставляли разомкнутой. Силу тока (0,5—12 *ма*) измеряли потенциометром по падению напряжения на стандартном сопротивлении. Р-р $Ce_2(SO_4)_3$ деаэрировали. Определили 0,72—26,2 *мг* ферроцианида с ошибкой от +0,32 до —0,55%. Продолжительность титрования, определяемая электрич. часами, составляла 5—12 мин. В конце титрования, вследствие замедления р-ции Ce(4+), генерируют отдельными малыми порциями, выключая на время генерирующую цепь и выжидая, пока гальванометр не даст постоянных показаний. М. Козловский

**34738. Разделение компонентов уранового сырья. Приготовление образцов для спектрографического анализа уранового сырья. Бернард, Родден, Вильямс** (Separation and preparation of samples for spectrographic analysis of uranium base materials. Barnard R. L., Rodden C. J., Williams J. P.), U. S. Atomic Energy Comm. Repts, 1955, AECD-3662 7, pp. (англ.)

Металлический U превращают в $U_3O_8$ путем прокаливания измельченного материала при 600—800° в течение ~18 час.; $UO_2$, $UO_4 \cdot 2H_2O$, $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $UO_2(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2H_2O$, $UO_3$ и карбиды U превращаются в $U_3O_8$ при обычном прокаливании; для превращения $UF_4$ рекомендуется медленное нагревание при низкой т-ре с последующим прокаливанием при 900° или методом пирогидролиза в присутствии перегретого (400°) водяного пара. Если в $U_3O_8$ присутствует мышьяк, окись превращают в бромид: As после восстановления HBr улетучивается в форме $AsBr_3$. Бромид U переводят в $U_3O_8$. При анализе концентратов, содержащих огнеупорные примеси, U окисляют перманганатом K до U (6+) и экстрагируют хлороформом купферонаты. Р-р Bi (5 *мг* металла) вводят до экстракции; экстракты выпаривают и остаток употребляют для спектрографич. анализа. Для определения металлов группы Pt материал обрабатывают HCl в присутствии $HNO_3$, остаток после выпаривания растворяют в $H_2SO_4$, добавляют 1,5 *мл* 1%-ного р-ра Au, разбавляют, добавляют Zn-пудру для полного восстановления Au, фильтруют, осадок отмывают 2%-ной HCl от Zn, прокаливают (Os улетучивается) и полученный продукт употребляют для спектрографич. анализа. Т. Леви

**34739. Применение метода комбинированного радиометрического и флуоресцентного рентгеноспектрального анализа для исследования урана и тория. Кемпбелл, Карл** (Combined radiometric and fluorescent X-ray spectrographic method of analyzing for uranium and thorium. Campbell William J., Card Howard F.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 12, 1884—1886 (англ.)

Разработан быстрый метод определения U и Th в U- и Th-рудах, включающих измерение радиоактивности и флуоресцентный рентгеноспектральный анализ. Весовое соотношение U : Th вычисляли на основании соотношения интенсивности линий $UL_\alpha/ThL_\alpha$. Радиоактивность измеряли при помощи обычного Г. М.-счетчика, флуоресцентный рентгеноспектральный анализ выполняли при помощи модифицированного спектрометра Норелко (90°). Пробы (325 меш) помещали в держателях на определенном расстоянии (подбираемом на основе калибровочных кривых для обеспечения линейного интервала отсчетов) от окошка трубки Гейгера, счет вели 8 мин. Кол-во U и Th (в вес. %) вычисляли по ф-ле $x + yx/K = a$, где $x$ — вес. % U, $y$ — вес.% Th/вес.% U, $K$ — отношение активности U : Th, $a$ — экв. % U. При > 0,5% Th или U воспроизводимость результатов ±10%. Определяемый минимум 0,01—0,03% U или Th. В присутствии Nb, Pb, и Bi вводят поправки, для расчета которых пользуются пробами, содержащими определенные кол-ва указанных элементов. Т. Леви

**34740. Проверка метода спекания для разложения силиката. Эфрос С. М., Билик О. Я.,** Сб. студ. работ Ленинград. технол. ин-та им. Ленсовета, Л., 1956, 13—17

Для разложения силикатов использована смесь 10 ч. $Na_2CO_3$ и 4 ч. $H_2C_2O_4$. Навеску измельченного исследуемого материала смешивают с 5-кратным кол-вом смеси для спекания в фарфоровом тигле. Полученную смесь переносят на листок папиросной бумаги (7 × 7 *см*), завертывают в пакетики и помещают в тигель на подкладку из MgO 2—3 *мм* (если необходимо определять Mg, то применяют подкладку из фильтровальной бумаги, смоченной водой); следят, чтобы пакетик не касался стенок и дна тигля. Спекание проводят при 800—900° в муфельной печи 10—15 мин. Охлажденную спекшуюся массу с пакетиком переносят в стакан емкостью 100 *мл*, заливают 25 *мл* воды, небольшими порциями приливают 25 *мл* конц. HCl и упаривают 1—1,5 часа. К прозрачному р-ру, охлажденному до 50°, прибавляют 7 *мл* конц. HCl, 1 *мл* 1%-ного р-ра желатины, перемешивают, добавляют 2 *мл* желатины и снова перемешивают. Р-р разбавляют 50 *мл* горячей воды и фильтруют; осадок промывают горячей водой до отрицательной р-ции на Cl. Продолжительность анализа ⩽ 3—3,5 часа. С. Кобрина

**34741. Быстрый способ разложения скородита с одновременным разделением в нем железа и мышьяка. Исаков П. М., Потылицына Л. Г.,** Информ. сб. Всес. н.-и. геол. ин-т, 1956, № 4, 139—141

Установлено, что скородит $FeAsO_4 \cdot 2H_2O$ (I) быстро и полно разлагается при растирании с NaOH. Навеску I ~0,1 *г* помещают в фарфоровую чашку, добавляют 15-кратное кол-во NaOH, смесь растирают 2—3 сек. и разбавляют водой. Осадок $Fe(OH)_3$ отфильтровывают, промывают водой, растворяют в HCl (1 : 15) и в полученном р-ре определяют Fe титрованием 0,1 н. р-ром $K_2Cr_2O_7$. Описанный метод разложения I с одновременным разделением As и Fe прост и имеет ряд преимуществ перед кислотным; одним из преимуществ является то, что при разбавлении водой растертого с NaOH минерала образуется $Al(ONa)_3$, который при отфильтровании $Fe(OH)_3$ вместе с $Na_3AsO_4$ количественно переходит в фильтрат и не мешает определению Fe. Метод может быть применен для получения мышьяковых солей из I, а также для отделения I от других минералов, напр. арсенопирита FeAsS (II), который в зоне выветривания сравнительно быстро окисляется и, как правило, переходит в I. Для определения кол-ва образовавшегося при этом I навески I и II растирают в фарфоровой чашке с 20-кратным кол-вом NaOH 2—3 мин., разбавляют водой, образовавшуюся $Fe(OH)_3$ и неразложившийся II отфильтровывают, промывают водой и обрабатывают холодной HCl (1 : 20) до исчезновения р-ции на Fe. В фильтрате определяют Fe титрованием 1 н. р-ром $K_2Cr_2O_7$. С. Кобрина

**34742. Фазовый анализ железных руд. II. Селективное растворение магнетита в присутствии халькопирита. Морачевский Ю. В., Пинчук Н. Х.,** Вестн. Ленингр. ун-та, 1956, № 22, 170—175

Разработан метод определения Fe, относящегося к магнетиту (I), в руде, содержащей I и халькопирит (II); метод основан на селективном растворении I в

$H_3PO_4$ (II в $H_3PO_4$ практически не растворяется). В особый стаканчик (сообщение I, РЖХим, 1956, 78506) помещают ~0,1—0,3 *г* руды, прибавляют 10 *мл* $H_3PO_4$ (1 : 1) и выдерживают 5 мин. на кипящей водяной бане при непрерывном перемешивании механич. мешалкой. Нерастворившийся остаток отфильтровывают через бумажный фильтр и промывают водой до отрицательной р-ции на Fe. К фильтрату прибавляют 25 *мл* конц. HCl, нагревают почти до кипения, Fe восстанавливают с помощью $SnCl_2$, р-р охлаждают и титруют бихроматом, получают содержание магнетитового Fe в руде. Если необходимо определить также содержание Cu в II, то фильтр с нерастворившимся остатком высушивают в сушильном шкафу, переносят в фарфоровый тигель, обугливают и прокаливают в муфельной печи. Содержимое тигля количественно переносят в стакан и растворяют в царской водке. $HNO_3$ удаляют выпариванием с конц. $H_2SO_4$ и HCl до паров $SO_3$ и далее одним из известных методов определяют содержание Cu. С. Кобрина

34743. **Полярографический метод определения меди, свинца и цинка в бедных минералах. Раля, Раду** (Metoda pentru dozarea polarografică Cu, Pb, si Zn din minereuri sterile. Ralea Radu, Radu Maria), Studii şi cercetări ştiinţ., 1954, 5, № 3—4, 189—195 (рум.; рез. русс., франц.)

34744. **Быстрый анализ силикатных пород при помощи спектрофотометра и спектроколориметра.** (L'analyse rapide des roches silicatées à l'aide du spectrophotomètre et du spectrocolorimètre. Bull. Congo Belge et Ruanda — Urandi, 1956, № 6, fac, 5, 12 p. (франц.)

Анализ силикатных пород ведут по следующей схеме: часть породы употребляют для определения $H_2O$ и потери при прокаливании: из отдельной навески определяют $SiO_2$ и из 3-й навески — содержание Fe, Ti, Al, Mn, Ca, Mg, P, Na и K. Al — определяют в форме $Al_2O_3$ (по разности), Ca и Mg — комплексометрич. методом (MgO по разности), Si (в форме синего кремнемолибденового комплекса), Fe (в форме роданидного комплекса), Ti (в форме комплекса с $H_2O_2$), Mn (в форме $MnO_4^-$) и P (в форме желтого фосфорнованадиевомолибденового комплекса) на спектроколориметре, K и Na — пламеннофотометрич. методом. Полученные результаты практически совпадают с данными классич. метода. Т. Леви

34745. **Спектральный анализ высоколегированных сталей. Шаманна, Гандхи** (Spectrographic analysis of high-alloy steels. Shamanna T. G., Gandhi P. N.), Trans. Indian Inst. Metals, 1954—1955, **8**, 319—329, discuss. 329—332 (англ.)

При спектральном анализе высоколегированных сталей необходимо учитывать значительные изменения содержания Fe в образцах сталей. Строят твердые градуировочные графики для зависимости $\lg I_X/I_{Fe}$, $\lg C_X/C_{Fe}$. По найденным значениям относительных кон-ций для всех составляющих образца (Ni, Cr, Mo, V и W) из ур-ния $C_{Cr}/C_{Fe}+C_{Ni}/C_{Fe}+\ldots=100/C_{Fe}$ определяют конц-ию Fe, а затем конц-ии остальных элементов. Содержание C, Mn и Si, которое не превышает 2%, предполагают известным из хим. анализа. Спектры возбуждают в искровом разряде (15 *кв*; 0,005 *μф*) в течение 45 сек. Лучшую воспроизводимость получают с серебряным противоэлектродом, заточенным на конус 80°. Спектрограф Е-492, ширина щели 0,015 *мм*. Интервалы определяемых конций (в %) и аналитич. линии (в Å): 2—25 Cr 3005,1 — Fe 3009,6 и Cr 2792,2— Fe 2799,3; 5—20 Ni 3101,9 — Fe 3100,7 и Ni 3012,0 — Fe 3009,6; 0,3—6,0 Mo 2816,2 — Fe 2813,6 и Mo 2871,5 — Fe 2875,35; 0,3 — 2 V 3100,9 — Fe 3100,7 и V 3102,3 — Fe 3100,7; 9—20 W 4008,8 — Fe 4005,2. Расхождение между результатами спектрального и хим. анализов ±5%. Среднее квадратичное отклонение однократного спектрального определения конц-ии от среднего значения составляет ~3—5%. За рабочий день оператор выполняет 120 анализов. Б. Львов

34746. **Методы быстрой идентификации медных сплавов. Штёкли** (Méthodes d'identification rapide des alliages cuivreux. Stöckli W.), Pro-metal, 1956, **9**, № 53, 735—738 (франц., нем.)

Описаны методы электролитич. идентификации Pb, Ni, Mn и Al в Cu-сплавах. К пластинке сплава прикладывают анод, соединенный с батареей на 4 *в*; на пластинку помещают кусок фильтровальной бумаги, смоченной р-ром электролита, и прикладывают к этой бумаге катод из Al; подключают ток на несколько секунд и испытуемый компонент открывают при помощи 1 капли реактива, наносимой на поверхность бумаги или пластинки. При обнаружении Pb (реактив — 1%-ный р-р $K_2Cr_2O_7$ + 5% конц. $CH_3COOH$) в качестве электролита употребляют 30%-ный р-р $NH_4NO_3$ (+5% конц. $CH_3COOH$); при открытии Ni (на основе р-ции с диметилглиоксимом с добавкой $NH_4NO_3$) электролитом служит смесь из 100 *мл* 10%-ного р-ра $NH_4Cl$ + + 20 *мл* аммиачного 1%-ного р-ра диметилглиоксима; при открытии Mn в форме $MnO_4^{-}$ (р-цией с висмутатом Na в присутствии $HNO_3$) электролитом служит 20%-ный р-р $K_2SO_4$ (Cu-сплавы) или 30%-ный р-р $NH_4NO_3$ (Ni-сплавы). Al открывают при помощи эриохромцианина; электролитом служит 30%-ный р-р $NH_4NO_3$ с добавкой 5% конц. $CH_3COOH$. Поверхность пластинки сплава предварительно должна быть обезжирена и отшлифована. Т. Леви

34747. **Влияние мышьяка при анализе железа и стали. III. Определение титана и молибдена в железе и стали. Гото, Ватанабэ** (Influences of arsenic on the analysis of iron and steel. III. Determination of titanium and molybdenum in iron and steel. Gotô Hidehiro, Watanabe Shirô), Sci Repts Res. Insts Tohoku Univ., 1956, **A8**, № 4, 325—331 (англ.) См. РЖХим, 1956, 61874.

34748. **Полярографическое определение алюминия и цинка в магниевых сплавах. Гейдж** (Polarographic determination of aluminium and zinc in magnesium alloys. Gage D. G.), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 11, 1773—1774 (англ.)

Описанный ранее метод полярографич. определения Al в легированных сталях (Willard H. H., Dean J. A., Analyt. Chem., 1950, **22**, 1264) усовершенствован с целью одновременного определения Al и Zn в Mg-сплавах. 0,5 *г* сплава растворяют в 10 *мл* 5 *M* $HClO_4$ при осторожном добавлении к-ты, постепенно разбавляют до получения р-ра, содержащего ~5 *мг* Mg в 50 *мл* в присутствии Na-соли 5-сульфо-2-оксибензолазонафтола, нейтрализуют и буферируют, как описано в указанной выше работе. Порцию р-ра помещают в ячейку, пропускают ток $N_2$ и полярографируют. Конц-ии Al и Zn определяют путем сравнения высот волн соответственно при —0,5 и —1,2 *в* относительно насыщ. к. э., полученных при полярографировании стандартного и испытуемого р-ров. Стандартные р-ры Al и Zn (10 *мг/мл*) готовят растворением металлич. Al и Zn в 5 *M* $HClO_4$ и последующим разбавлением полученных р-ров; для приготовления стандартного р-ра $Mg^{2+}$ (20 *мг/мл*) используют $Mg(ClO_4)_2$. В случае, если отношение Al : Zn в анализируемом сплаве > 1, Zn следует определять из аликвотной части исходного р-ра, эквивалентной 0,1 *г* пробы в 50 *мл* р-ра. А. Зозуля

34749. **Определение малых количеств меди, серебра и висмута в свинце. Макарьянц А. И., Заглодина Т. В., Шувалова Е. Д.**, Сб. науч. тр. Гос. н.-и. ин-т цвет. мет., 1956, № 12, 130—137

Тысячные и десятитысячные доли процента Ag и Cu в Pb определяют методом экстракционного титрования

р-ром дитизона. Микрограммовые кол-ва Ag полностью извлекаются дитизоном из р-ра в 0,1 н. $HNO_3$ в присутствии Pb в кол-ве, превышающем содержание Ag в миллион раз. 4-кратные кол-ва Cu не мешают определению Ag; Au также не мешает. После извлечения Ag, не изменяя кислотности р-ра, определяют Cu. Cu можно определять при этой же кислотности и в присутствии Ag, устранив влияние Ag добавлением $NH_2OH \cdot HCl$ или NaCl. При определении Bi его количественно выделяют из свинца экстрагированием хлороформом из азотнокислого р-ра при pH 1,0—1,4 в виде купфероната. При этом хлороформ захватывает купфероната Fe, Cu и Sb, но в таких незначительных кол-вах, которые не мешают определению Bi в виде йодидного комплекса. Р-р навески свинца выпаривают досуха и сухой остаток растворяют в 25 *мл* $HNO_3$ такой конц-ии, чтобы pH р-ра был 1,0—1,2. Хлороформный экстракт промывают водой 2—3 раза для удаления $HNO_3$. При определении Bi в виде йодидного комплекса в качестве восстановителя применяют $CS(NH_2)_2$. В. Сазанова

**34750. Определение следов мышьяка в меди. Открытие селена и теллура. Доцинель** (Dosage de traces d'arsenic dans le cuivre. Détection du sélénium et du tellure. Dozinel Ch.-M.), Ingr. chimiste, 1956, **38**, № 204, 35—40 (франц.)

Навеску металлич. Cu ~ 10 *г* обрабатывают при 60—70° с помощью ~2 *мл* разб. HCl (7 : 3), разбавляют водой, р-р сливают и отбрасывают. К обработанной навеске добавляют 30 *мл* разб. HCl (7 : 3) и 10 *мл* 30%-ной $H_2O_2$; охлаждают до ~40°, через 2—3 мин. вводят еще 10 *мл* 30%-ной $H_2O_2$. Через 12 мин. р-р декантируют и к остатку добавляют 15 *мл* 30%-ной $H_2O_2$. После растворения р-ры объединяют, нагревают для удаления избытка $O_2$, охлаждают и разбавляют до 100 *мл*. К 10 *мл* полученного р-ра добавляют 20 *мл* разб. HCl (7 : 3), 10 *мл* воды, 10 *мл* 50%-ного р-ра $H_3PO_2$ и встряхивают; ~25 *мл* р-ра в пробирке помещают на 10 мин. в кипящую водяную баню, охлаждают 5 мин. в холодной воде и через 5 мин. фотометрируют в 5-*см* кювете фотометра Elko II с синим фильтром S 45. В качестве р-ра сравнения употребляют воду. Для открытия Se и Te употребляют смесь 10 *мл* анализируемого р-ра с разб. HCl, водой и 50%-ной $H_3PO_2$. Р-р вносят в кювету и через 5 мин. фотометрируют. При 10, 20, 30, 40 и 50 *г/т* As коэфф. экстинкции составляет соответственно 0,016, 0,038, 0,069, 0,096 и 0,127. Т. Леви

**34751. Применение фотоколориметрического метода для определения больших количеств молибдена в концентратах и кобальта и никеля в продуктах плавки. Гинзбург Л. Б., Шкробот Э. П.,** Сб. науч. тр. Гос. н.-и. ин-т цвет. мет., 1956, № 12, 52—69

С помощью фотоколориметра ФЭК-М можно определять конц-ию окрашенных соединений Mo, Ni и Co в р-ре с ошибкой, не превышающей 1,3% относительных. Фотоколориметрич. роданидный метод дает возможность определять Mo в концентратах при использовании малой аликвотной части р-ра. Точность метода не ниже установленной ГОСТ 2082-51. Для определения Ni в продуктах плавки наиболее целесообразен метод, основанный на р-ции с диметилглиоксимом в щел. среде в присутствии окислителя. При использовании части р-ра, соответствующей навеске 0,5—1 *мг*, можно определить Ni в присутствии всех компонентов анализируемого материала. Метод определения Ni по окраске солей Ni в кислой среде пригоден для р-ров, содержащих относительно малое кол-во Co. Для определения Co в продуктах плавки наиболее пригодна р-ция с нитрозо-R-солью. При использовании малой навески (1—2 *мг*) можно фотометрировать Co в присутствии всех основных компонентов. Продолжительность определения 1,5—2 часа. В. Сазанова

**34752. Скоростной метод анализа белых сульфатных щелоков. Финкель** (Metoda rapidă de analiză pentru leşiile albe sulfat. Finkel M.), Ind. lemn. celul. si hîrt., 1954, № 9, 347—349 (рум.; рез. русс.)

Описан метод анализа белых сульфатных щелоков, основанный на р-ции между $Na_2S$ и $CH_2O$ и позволяющий определить 3 главные составные части щелоков $Na_2S$, $Na_2CO_3$ и NaOH в одной пробе. Присутствие $CH_2O$ в анализируемом р-ре препятствует протеканию вторичных р-ций, являющихся источником ошибок при классич. методе. Для получения более точных результатов рекомендуется вместо фенолфталеина применять смешанные индикаторы. Резюме автора

**34753. Определение воды в дымящей азотной кислоте методом измерения поглощения в ближней инфракрасной области спектра. Уайт, Баррет** (Determination of water in fuming nitric acid by near-infrared absorption. White Locke, Jr, Barrett William J.), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 10, 1538—1542 (англ.)

Воду (до 6%) в дымящей $HNO_3$, содержащей $\leqslant$ 20% $NO_2$, определяют по поглощению при 1,423 μ. Применяют кварцевый спектрофотометр Бекмана (модель DU) с прерывателем на 300 *гц*, резонансным усилителем и PbS-фотоэлементом. При измерениях используют 5-*мм* кюветы; для сравнения употребляют стеклянные пластинки. Для введения поправки на подавление диссоциации к-ты (ведущей к образованию воды), вызываемое наличием $NO_3^-$ (образующегося за счет диссоциации $NO_2$ по р-ции $2NO_2 = NO^+ + NO_3^-$), учитывают константу равновесия $K = (NO_2^+)(NO_3^-)(H_2O)/(HNO_3)^2$. Установлено, что между содержанием воды (в %) и оптич. плотностью (*A*) анализируемой к-ты существует соотношение $x = 4{,}74 \cdot A - 0{,}58$; указанное соотношение справедливо при $\leqslant$10% $NO_2$ и 6% воды. Кол-во химически связанной воды (в %) вычисляют по ур-нию $x = 5{,}00 \cdot A - 0{,}67$. Расхождение между результатами оценки содержания воды по разности между титриметрич. определениями общей кислотности и содержанием $NO_2$ и результатами описанного метода составляет ±0,05%. Т. Леви

**34754. К вопросу о применении комплексона III в практике анализа почв. Абрукова Л. П.** (До питання про застосування трилону Б у практиці грунтового аналізу. Абрукова Л. П.), Доповіді АН УРСР, 1956, № 5, 501—503 (укр.; рез. русс.)

Комплексонометрический метод, предложенный для определения жесткости воды, вполне применим для определения суммы $Ca^{2+}$ и $Mg^{2+}$ в солевых (1 н. NaCl) и водн. вытяжках южных черноземов. Отдельное определение $Ca^{2+}$ и особенно $Mg^{2+}$ ведет к большим ошибкам (32—44%), поэтому предложено в одной порции вытяжки определять сумму катионов комплексонометрически, а в другой — отдельно $Ca^{2+}$ перманганатометрически; кол-во $Mg^{2-}$ вычисляют по разности. Предложенный способ в 2—3 раза увеличивает скорость анализа и особенно пригоден для анализа черноземов с небольшим кол-вом $Mg^{2+}$ (0,5—2,0 *мэкв* на 100 *г*). Н. Туркевич

**34755. Определение обмениваемых оснований и S-индекса почв. Пфеффер** (Zur Bestimmung der austauschbaren Basen und des S-Wertes von Böden. Pfeffer Paul), Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde, 1956, **75**, № 1, 17—32 (нем.)

Изучен ранее описанный метод (РЖХим, 1956, 19522) определения *S*-индекса почвы (*мэкв* Ca на 100 *г* $CaCO_3$) (Alten F., Landwirtsch. Versuchstat., 1933, **115**, 305—333) и предложено для вычисления этого индекса определять содержание $NH_4^+$ в вытяжках почвы (полученных обработкой почвы водн. и спирт. 0,1 н. р-рами $NH_4Cl$) титрованием вытяжек р-ром $CH_2O$ (при расчете учитывают первоначальное и конечное содержание

$NH_4^+$). Метод Мелиха, основанный на экстракции почвы р-ром $BaCl_2$, дает худшие результаты. Для практич. целей для обработки почвы рекомендуется пользоваться 0,1 н. водн. р-ром $NH_4Cl$. Для определения индивидуальных оснований используют остаток, полученный после выпаривания вытяжки и удаления аммониевых солей. При анализе карбонатных почв их обрабатывают 0,1 н. р-ром $NH_4Cl$, содержащим 60% $C_2H_5OH$. Т. Леви

34756. **Замечания по определению Т- и S-индексов почв с повышенным содержанием карбоната кальция методом Мелиха. Кик** (Bemerkungen zur T- und S-Wert-Bestimmung nach Mehlich in Böden mit höheren Gehalten an $CaCO_3$). Kick H.), Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde, 1956, **75**, № 1, 67—69 (нем.)

Установлено, что определение суммы обмениваемых катионов Ca, Mg, K и Na (S-индекс) методом Мелиха (Mehlich A., Soil Sci, 1948, **66**, 429—445) непригодно для анализа почв с повышенным содержанием $CaCO_3$. При вытеснении указанных катионов (а также $H^+$) из искусственно составленных смесей $SiO_2$ (9,5 *г*) + + $CaCO_3$ (0,5 *г*) обработкой насыщ. триэтаноламиновым р-ром $BaCl_2$ (р-р А) наряду с обмениваемыми катионами в р-р переходит некоторое кол-во Ca из $CaCO_3$ вследствие растворения $CaCO_3$. Растворимость $CaCO_3$ зависит от степени измельчения пробы, структуры карбоната и времени обработки р-ром А. Найдено, что в условиях непрерывного ведения анализа растворяется 10% $CaCO_3$, а при выдерживании пробы с р-ром А 10—12 час. растворяется 20% $CaCo_3$ (мрамор) и 40% $CaCO_3$ (известь). Ошибка, обусловленная растворением $CaCO_3$, не поддается точному учету. Установлено, что при обработке анализируемой пробы р-ром А имеет место не только адсорбция $Ba^{2+}$, но и образование $BaCO_3$, растворимость которого зависит от кол-ва присутствующих хлоридов. Это приводит к ошибочным результатам при определении обмениваемого $Ba^{2+}$ (Т-индекс) посредством обратного вытеснения $Ba^{2+}$ р-ром $MgCl_2$ или $CaCl_2$. Л. Горин

---

**См. также:** Определение K 10380Бх; Na 10417Бх; Cu 10373Бх; Ca 36216; 10407Бх; Zn 10373Бх; $Al(OH)_3$ 10415Бх; Ce 33549; Pb 10373Бх; CO 10429Бх; $CS_2$ 10418Бх; $SiO_2$ 35081; $NO_3^-$ 10379Бх; As 35679; O 34846, 34847, 36270; $O_3$ 34224; жесткости воды 35228. Анализ: глин 34216; силикатов 35085; сточных вод 33973, 34987; газов 33564; изотопов 33841, 33845, 33855, 33856

## АНАЛИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Редакторы *А. И. Бусев, Ф. П. Судаков*

34757. **Исследования в области органического элементарного анализа. Часть XVI. Микроопределение галоидов в органических соединениях. Мицуи, Сато** (Microdetermination of halogens in organic compounds (Studies in organic elementary analysis. Part XVI). Mitsui Tetsuo, Sato Hiromu), Mikrochim. acta, 1956, № 11, 1603—1616 (англ.; рез. нем., франц.)

Описанный ранее метод определения галоидов в органич. соединениях (Safford H. W., Stragand G. L., Analyt. Chem., 1951, **23**, 520) модифицирован для повышения его точности путем замены Ag-сетки Ag-ватой. Навеску (3—7 *мг*) в Pt-лодочке помещают в трубку для сожжения, через которую пропускают ток $O_2$ (10—15 *мл/мин*) и сжигают над Pt-катализатором (Mibsui F., Japan Analyst, 1952, **1**, 130). Для поглощения галоидов употребляют спец. поглотительную воронку (приведена схема) с Ag-ватой (т-ра 425°), получаемой электролитич. способом (электролит — р-р 0,7 *г* $AgNO_3$ в 0,5%-ной $HNO_3$, катод — Ag-проволока диам. 1 *мм*, длиной 15 *см*, анод — Ag-пластинка толщиной 0,5 *мм*, 5 × 10 *см*, анодное напряжение 1,3 *в*). Описанная Ag-вата поглощает ~ 160 *мг/г* $Cl_2$. Среднеквадратичная погрешность модифицированного метода 0,12%. Т. Леви

34758. **Прямое определение кислорода во фторсодержащих органических соединениях. Мазор** (Direkte Sauerstoffbestimmung in fluorhaltigen organischen Verbindungen. Mázor Ladislaus), Mikrochim. acta, 1956, № 12, 1757—1761 (нем.; рез. англ., франц.)

При определении O во фторсодержащих органич. соединениях обычными способами $H_2F_2$, образующийся за счет термич. разложения пробы, реагирует с кварцем, и $O_2$, отщепляющийся от $SiO_2$, приводит к завышенным результатам. Для устранения указанных помех в трубку для сожжения помещают слои $Mg_3N_2$, реагирующего с $H_2F_2$ по р-ции $Mg_3N_2 + 3H_2F_2 = 3MgF_2 + 3H_2 + N_2$ ($MgF_2$ разлагается лишь при 2260°). Для фиксации слоя $Mg_3N_2$ употребляют Ag-вату. При определении O во фторацетанилиде, амиде, фторуксусной к-те и дифтордифенилкетоне получены удовлетворительные результаты. Т. Леви

34759. **Анализ насыщенных газообразных углеводородов методом хроматографии в паровой фазе. Тарамассо** (Analisi di idrocarburi gassosi saturi mediante cromatografia in fase vapore. Taramasso Marco), Termotecnica, 1956, **10**, № 5, 203—206 (итал.)

Приведены результаты разделения компонентов природного газа (метана, этана, пропана, *н*-бутана, изобутана, *н*-пентана и изопентана) и их колич. определения методом хроматографии в паровой фазе. Погрешность метода обычно составляет $< \pm 0,1$ об.%. Н. Туркевич

34760. **Материалы к количественному определению дихлорэтана в судебно-химической практике. Абдулла-Заде Г. А.** (Мәһкәмә кимјасы практикасында дихлорэтанын мигдары тә'јининә даир материаллар. Абдуллазадә h. H.», Азәрб. тибб. ж., 1956, № 10, 23—26 (азерб.), 74—77 (русс.)

Предложен метод, заключающийся в омылении дихлорэтана (I) под давлением с помощью KOH в спиртоводной среде и титровании $Cl^-$ по Фольгарду. I извлекают из исследуемого объекта перегонкой с водяным паром (при большом кол-ве анализируемого в-ва) или экстрагированием спиртом (при малом кол-ве в-ва). В автоклав (сталь 4-ОХН) вводят 20 *мл* дистилл. воды, 20 *мл* $C_2H_5OH$ и 15 *г* порошкообразного KOH. Автоклав охлаждают льдом и вводят ~0,5 *г* I в запаянной ампуле; ампулу разбивают, закручивают крышку автоклава и выдерживают его на песочной бане при 150° 2 часа. Автоклав медленно охлаждают, содержимое количественно переносят в колбу и определяют содержание хлора. Разработанным способом надежно определяют 1 *мг* I. Д. Васкевич

34761. **Определение фенолов хроматографированием и спектрофотометрированием их метиловых эфиров. I. Спектры поглощения циклогексановых растворов метилариловых эфиров в ультрафиолетовой области. II. Разделение и определение метилариловых эфиров. III. Определение фенолов в древесном дыме. IV. Определение фенолов в табачном дыме. Коммис, Линдси** (The determination of phenols by chromatography and spectrophotometry of their methyl ethers. I. Ultiaviolet absorption spectra of methyl aryl ethers in cyclohexane. II. The separation and quantitative determination of methyl aryl ethers. III. The determination of phenols in wood smoke. IV. The determination of phenols in cigarette smoke. Commins B. T., Lindsey A. J.), Analyt. chim. acta, 1956, **15**, № 5, 446—450; № 6, 551—554; 554—556, 557—558 (англ.; рез. нем., франц.)

*I.* Фенолы (Ф) растворяли в р-ре NaOH, добавляли избыток диметилсульфата, кипятили с обратным холодильником и метиловые эфиры выделяли экстраги-

рованием эфиром, сушкой и фракционированной дистилляцией. Метилированные ксилолы очищали хроматографией на $Al_2O_3$. Получены кривые светопоглощения в УФ-области для анизола, *о*-, *м*- и *п*-крезилметиловых эфиров, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- и 3,5-ксиленилметиловых эфиров, гваякола, *о*-, *м*- и *п*-диметоксибензолов, 1- и 2-нафтилметиловых эфиров (УФ-спектрофотометр S. P. 500 с кварцевыми кюветами). $\lambda_{макс}$ для указанных соединений соответственно равны: 265,0, 271,3, 278,0; 271,1, 278,0; 272,9, 279,7; 270,5, 273,7, 276,4; 279,5, 286,0; 270,5, 274,0, 278,5; 279,5, 285,4; 275,5, 281,4; 264,5, 268,5, 273,0; 278,8, 284,7; 278,5, 283,5; 273,5, 277,6, 283,0; 272,5, 280,0; 289,0; 293,0, 300,0; 293,0, 306,0, 320,0; 282,0, 300,0, 308,0; 313,0, 320,0, 322,0; 327,5. Установлено, что при конц-ии перечисленных эфиров $\leqslant 25$ *мг/л* закон Бера выполняется.

*II*. Метилирование Ф производили в приборе (приведен рисунок), состоящем из круглодонной колбы, горлышко которой переходит во внутреннюю трубку вертикального холодильника. Оксисоединения ($\leqslant 5$ *мг*) растворяют в циклогексане (I) (объем р-ра 2 *мл*), вводят в колбу, добавляют несколько капель диметилсульфата (II) и 2 н. NaOH с добавкой метилового красного; колбу нагревают в кипящей водяной бане, добавляют по мере необходимости NaOH и II. Через 15—40 мин. (пирокатехин и резорцин требуют более продолжительного нагрева) охлаждают, встряхивают с 30%-ным NaOH и хроматографируют ($\leqslant 2$ *мл* р-ра) на колонке (10 *см*), активированной $Al_2O_3$ (диаметр трубки 1, длина 30 *см*); р-ритель — I. Полученные фракции ($5 \times 3$ *мл*) изучают спектрофотометрически (измеряют высоту характеристич. пиков в УФ-области). Приведены результаты, полученные для метиловых эфиров ряда Ф. Воспроизводимость результатов $\sim 5\%$.

*III*. Метод определения Ф путем хроматографич. разделения и спектрофотометрич. определения их метиловых эфиров использован для анализа древесного дыма. 15 *мл* спирт. р-ра древесного дыма встряхивают с 5 *мл* воды и 20 *мл* $CHCl_3$, хлороформный слой отделяют и водн. слой вновь встряхивают с $CHCl_3$, содержащим 5% $C_2H_5OH$. Объединенные хлороформные вытяжки экстрагируют 8 порциями 2 н. NaOH и метилируют 3 часа кипячением с II. Метилированные Ф экстрагируют с помощью I и разбавляют до 15 *мл*. Хроматографированием на колонках $Al_2O_3$ различной высоты (1 и 2,5 *см*) с добавками воды (1 и 5%) и спектрофотометрированием установлено, что конц-ия фенола, *о*-, *м*- и *п*-крезолов, 1- и 2-нафтолов, пирокатехина, резорцина и хинола в исходном р-ре составляет соответственно 22,1; 11,9; 22,6; 25,4; 1,5; 0,78;, 179,0; 8,4 и 10,3 $\gamma$/*мл*.

*IV*. Дым, полученный в результате курения 50 папирос в стандартных условиях, пропускают через $C_2H_5OH$, 100 *мл* полученного р-ра смешивают с 50 *мл* $CHCl_3$ и 10 *мл* воды, хлороформный слой отделяют, водн. слой экстрагируют несколькими порциями $CHCl_3$, содержащего 5% $C_2H_5OH$. Р-р экстрагируют 2 н. NaOH и щел. р-р метилируют. Метилированные Ф экстрагируют с помощью I и разбавляют до 10 *мл*. Спектрофотометрированием фракций элюата установлено, что содержание фенола, *о*-, *м*-, и *п*-крезолов, 1- и 2-нафтолов, *о*-, *м*- и *п*-диоксибензолов (из расчета на 1 папиросу) составляет 123; 22; 18; 40; 0,27; 0,54; 61,8 и 83 $\gamma$. Т. Леви

**34762. Фотометрический метод определения 3-нитро-4-оксифениларсоновой кислоты в корме. Каветт** (Colorimetric method for determination of 3-nitro-4-hydroxyphenylarsonic acid in feed. Cavett J. W.), J. Assoc. Offic. Agric. Chemists, 1956, **39**, № 3, 857—860 (англ.)

Описан метод определения 3-нитро-4-оксифениларсоновой к-ты (I), основанный на экстрагировании I из кормов 2%-ным р-ром $NaHCO_3$ и на фотометрировании желтого щел. р-ра I после отделения протеинов флокулированием и многочисленных мешающих фотометрированию в-в адсорбированием на активированном угле. 5 *г* анализируемого корма помещают в стеклянную центрифужную пробирку емк. 100 *мл*, добавляют 5 *мл* 2%-ного р-ра $NaHCO_3$, взбалтывают 15 мин. и центрифугируют. 30 *мл* центрифугата декантацией переносят в градуированную центрифужную пробирку емк. 40 *мл* и трубку помещают в стакан, позади которого установлен сильный источник света. Прибавляют 8—10 капель конц. HCl, перемешивают до прекращения бурного выделения газов, добавляют по каплям конц. или 50%-ной HCl до изоэлектрич. точки протеинов (pH 4—5) и перемешивают. После флоккулирования протеинов выдерживают 4—5 мин. и центрифугируют 10 мин. при 2500 об/мин. Р-р декантацией переносят в колбу Эрленмейера емк. 125 *мл*, прибавляют 4 капли конц. р-ра NaOH до pH 12, вносят 2 *г* активированного угля и выдерживают 30 мин. при периодич. встряхивании. Фильтруют через ватман № 42 в колбу Эрленмейера емк. 50 *мл* и повторяют обработку с 0,5 *г* активированного угля. К фильтрату, содержащему I, добавляют 1 каплю конц. HCl и фотометрируют при 410 $m\mu$ (спектрофотометр Бекмана или фотоэлектрич. колориметр Клета — Саммерсона с фильтром № 42), применяя в качестве р-ра сравнения воду. Кол-во I определяют по калибровочной кривой, построенной из стандартных р-ров с 0,1, 0,2, 0,5, 1,0 и 2,0 *мг* I в 100 *мл* р-ра. Стандартные отклонения при определении 50 $\gamma$ I $\pm$ 3,582, при 100 $\gamma$ I $\pm$ 5,824. Метод пригоден для обычного качеств. контроля. Д. Коднер

**34763. Рефрактометрическое определение 6-капролактама. Моравек** (Refraktometrické stanovení 6-kaprolaktamu. Morávek J.), Chem. průmysl., 1956, **6**, № 11, 466—470 (чеш.; рез. русс., англ.)

Описан рефрактометрич. метод определения 6-капролактама (I) в водн. р-рах $[n]D^{70}$ I равен 1,4790—1,4800. Определение производят с помощью рефрактометра Аббе, соединенного с термостатом Геплера ($20 \pm 0{,}2°$). 0,0001 ед. на шкале прибора соответствует 0,076% I в разб. р-рах и 0,061% I в конц. р-рах. Отклонение в т-ре на 1° может дать ошибку 0,013%. Зависимость *nD* от конц-ии р-ра линейна до 70% I. При конц-ии I $\geqslant$ 84% начинается кристаллизация. Присутствие $CH_3COOH$ не влияет на результаты, но при наличии аминокапроновой к-ты следует ввести соответствующие поправки. Н. Туркевич

**34764. Изучение методов открытия HS-группы. Фрейтаг** (Beobachtungen über den Nachweis von HS-Gruppen. Freytag Hans), Z. analyt. Chem., 1954, **143**, № 6, 401—414 (нем.)

Изучены методы открытия цистеина, а также цистина и тиогликолевой к-ты с помощью реактивов Шевремона и Фредерика ($Fe[FeCN)_6]$ (I)), Флеминга диметил-*п*-фенилендиамин + $FeCl_3$ (II). Тойоды (метиленовый синий (III)), Накамуры и Бинкли (бруцин + + $K_2S_2O_8$ (IV)), Кона ($Cu_3[Fe(CN)_6]_2$ (V)), а также хлоргидрата 2,3,5-трифенилтетразолина (VI) и применены эти методы для анализа человеческих волос. При выполнении р-ции с I капельным способом чувствительность р-ции повышается в два раза, если анализируемый р-р наносится на каплю реактива. Это относится и к V, при использовании которого, кроме того, выделение продукта р-ции улучшается при добавлении воды к реакционной капле. Р-ция с VI нечувствительна и неизбирательна; при стоянии, при облучении УФ-лучами, а также в щел. среде в р-ре VI образуются восстанавливающие в-ва, способствующие появлению формазанов. Р-ции с II и III практически идентичны и зависят от колич. соотношения цистеина и реактивов; р-ция с III, однако, предпочти-

тельнее. Тиогликолевая к-та указанных р-ций не дает, поэтому в присутствии ее легко открыть хлоргидрат цистеина. Р-ция с IV, по-видимому, менее чувствительна. Подробно описаны результаты анализа человеческих волос, полученные указанными методами.

Л. Горин

**34765. Применение кулометрического метода при контролируемом токе для аргентометрического титрования тиомочевины. Наканиси, Кобаяси** (Constant current coulometric method in argentometric titration of thiourea. Nakanishi Masaki, Kobayashi Nakano), Bull. Chem. Soc. Japan, 1953, **26**, № 7, 394—396 (англ.)

К анализируемому р-ру тиомочевины прибавляют аммиачный р-р AgBr и ионы $Br^-$, выделяющиеся в эквивалентном тиомочевине кол-ве, титруют в кислой среде электролитически генерируемыми ионами $Ag^+$. Конечную точку титрования определяют потенциометрически. При определении миллиграммовых кол-в тиомочевины стандартное отклонение результатов составляет ~0,01 *мг*. Осуществлено также одновременное определение тиомочевины и $NH_4SCN$ в среде ацетона.

Л. Горин

**34766. Полуколичественный избирательный индикаторно-бумажный метод открытия глюкозы в моче. Комер** (Semiquantitative specific test paper for glucose in urine. Comer J. P.), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 11, 1748—1750 (англ.)

Метод основан на окислении глюкозы в присутствии энзимов до глюконовой к-ты и на обнаружении образующейся при этом $H_2O_2$ по голубой окраске, возникающей вследствие окисления *о*-толидина перекисью водорода. Оттенок и интенсивность голубой окраски зависят от содержания глюкозы. Предлагаемая р-ция более чувствительна и специфична, чем проба Бенедикта. Для приготовления индикаторной бумаги погружают фильтровальную бумагу в 450 *мл* 44%-ного водно-спирт. р-ра, содержащего 1,9 *г* *о*-толидина, 54 000 ед. глюкозидазы, 34 000 P. Z. ед. пероксидазы и 0,42 *г* красителя F. D. C. желтого № 5; с помощью муравьиной к-ты pH р-ра устанавливают на уровне 5. Бумагу сушат и хранят в склянке из оранжевого стекла. В условиях хранения при комнатной т-ре бумага пригодна в течение 6 месяцев. В отсутствие глюкозы цвет бумаги желтый, при содержании 0,10, 0,25, 0,5 и 2% глюкозы соответственно светло-зеленый, темно-зеленый, зеленовато-голубой и темно-голубой; точность определения 96%. При большом содержании глюкозы пробу необходимо разбавлять. На р-цию не влияет изменение pH в пределах 2—9 и изменение т-ры от 6 до 50°. При содержании в моче 0,5% глюкозы на точность определения не влияют следующие растворенные или суспендированные лекарственные в-ва (в конц-ии 10 *мг/мл*): ацетофенетидин, ацетилсалициловая и *п*-аминосалициловая к-ты, амобарбитал Na, сернокислые атропин, эфедрин, морфин и трицикламол, бромистый гиосцин, кофеин, холестерин, диэтилстильбестрол, метилтестостерон, солянокислые прокаин и пиридоксин, секобарбитал Na, сульфодиазин, сульфометизин, сульфомеразин, сульфопиридин, сульфотиазол, теофиллин, тенилпирамин, протовератрин малеиновокислый, эритромицин, дигидрострептомицин, пенициллин K, витамин A уксуснокислый, α-токоферол, менадион, никотинамид и никотиновая к-та. В конц-ии 0,1 *мг/мл* не мешают определению резерпин, витамин $B_{12}$, фолиевая к-та и рибофлавин. Аскорбиновая к-та при содержании >0,05% задерживает образование окраски на уровне 0,1% глюкозы.

Д. Васкевич

**34767. Микроопределение пяти основных алкалоидов опия. Рейфер, Точко** (Mikrometoda ilościowego oznaczania pięciu głównych alkaloidów opium. Reifer I., Toczko K.), Acta biochim. polon., 1956, **3**, № 3, 381—400 (польск.; рез. русс., англ.)

Алкалоиды выделяют из опия (⩽50 *мг*) экстрагированием смесью $CHCl_3$-$CH_5OH$ и разделяют экстрагированием бензолом и смесью $CHCl_3$-*изо*-$C_4H_9OH$ (3 : 1) на 3 группы: морфин (I), наркотин (II) и папаверин (III); кодеин (IV) и тебаин (V). I и сумму IV + V определяют колориметрически на основе р-ции с *п*-диметиламинобензальдегидом в присутствии $H_2SO_4$; V определяют в присутствии IV на основе цветной р-ции с $H_2SO_4$ (~29 н.); сумму II + III определяют при помощи реактива, содержащего $MoO_3$ и конц. $H_2SO_4$; II в присутствии III — при помощи реактива, содержащего $As_2O_5$ в смеси $H_2SO_4$-$H_3PO_4$ (1 : 1). Описанным методом определяют 6—60 γ IV и 10—100 γ I, II, III и V. Анализ двух параллельных проб продолжается ~8 час.

Т. Леви

**34768. К вопросу о флуорометрическом определении алкалоидов спорыньи. Дьенеш, Сас** (Adatok az anyarozsalkaloidok fluorimetriás meghatározásához. Gyenes István, Szász Kálmán), Magyar kém folyóirat, 1955, **61**, № 12, 393—398 (венг.; рез. нем.)

Изучено изменение флуоресценции различных алкалоидов спорыньи и гидразидов изолизергиновой к-ты в разб. р-рах этансульфокислоты в зависимости от конц-ии алкалоида и т-ры. Установлено, что интенсивность флуоресценции эргометрина-основания в 4,5 раза больше, чем эрготоксина-основания. Выяснено, что флуоресцирующей частью молекулы алкалоида является лизергиновая к-та; на выход флуоресценции сильно влияют заместители независимо от их природы (гидразидная группа, пропаноламин, пептидная цепь). Сложный характер зависимости установлен с помощью р-ции с *п*-диметиламинобензальдегидом (р-ция Уркша). Интенсивность флуоресценции непропорциональна увеличению мол. содержания заместителей. Сравнением с флуоресцентным стандартом «D» на флуориметре Цейсса — Пульфриха определены концентрационные кривые эргометрина, гидразида изолизергиновой к-ты, эргокристина, эрготоксина, эрготамина, эрготаминтартрата и эрготаминбифталата. Флуорометрич. метод прост и быстр и может быть применен для определения изолированных чистых алкалоидов спорыньи. Результаты флуорометрич. определений для очищ. препаратов алкалоидов полностью совпадают с данными, полученными при определении уд. вращения, т-р разложения, хроматографии на бумаге и титровании в водн. среде.

Д. Васкевич

**34769. Определение атропина (гиосциамина) при помощи тетрафенилборнатрия (калигност). Пинкстерен, Верлоп, Вестеринк** (De bepaling van atropine (hyoscyamine) met behulp van tetrafenylboraat (Kalignost). Pinxteren J. A. C. van, Verloop M. E., Westerink D.), Pharmac. weekbl., 1956, **91**, № 24, 873—883 (голл.; рез. англ.)

Методом Флашка (РЖХим, 1953, 9110) в солях алкалоидов и в галеновых препаратах определяют 81,9—99,6% атропина (I) в зависимости от кол-ва анализируемого р-ра. Для определения 10—25 *мг* I рекомендуется уменьшать объем анализируемого р-ра до 25 *мл*. При применении весового способа в 50—100 *мл* анализируемых проб определяют 0,020—0,035% I. При анализе проб ⩽25 *мл* рекомендуется использовать титриметрич. метод. Соотношение I : гиосциамин определяют измерением оптич. вращения после превращения тетрафенилборалкалоидов в хлоргидраты обработкой 25%-ной HCl. Уд. вращение гиосциамина в р-ре в 25%-ной HCl составляет 43°.

Т. Леви

**34770. Обнаружение продуктов гидролиза резерпина. Лангеин, Лифферинк** (Het aantonen van hyd-

rolyse-produkten in reserpine. Langejan M., Liefferink H. F. L.), Pharmac. weekbl., 1956, 91, № 23, 847—850 (голл.; рез. англ.)

Щелочные продукты гидролиза (ПГ) резерпина (I) могут быть обнаружены в присутствии I методом хроматографии. На бумагу ватман № 1 наносят 0,1 *мл* р-ра, содержащего 1 *мг* I или ПГ, и хроматографируют 18 час., применяя в качестве лабильной фазы смесь 9 *мл* бутанола, 47 *мл* бутилацетата, 16 *мл* воды и 28 *мл* лед. $CH_3COOH$. Пятна обнаруживают по флуоресценции в УФ-свете, за исключением триметоксибензойной к-ты, которая не флуоресцирует. Получены $R_f$:0,97 для I, 0,84 и 0,56—0,62 для ПГ (соответственно для резерпиновой к-ты и ее триметоксибензоилпроизводного). Нагревание I в 0,5 н. спирт. р-ре KOH в течение 0,5 часа ведет к полному гидролизу I, тогда как при выдерживании р-ра при комнатной т-ре в течение 24 час. часть I остается неизмененной. При исследовании 4 различных продажных проб I на хроматограммах обнаружено 2 пятна, соответствующих I ($R_f$ 0,97) и другому алкалоиду ($R_f$ 0,38); ПГ не обнаружены. Н. Туркевич

**34771. Химико-фармацевтический анализ. Разделение главных групп в ходе качественного анализа. Сообщение I. Фишер, Бюргин** (Pharmazeutisch-chemische Analyse. Aufteilung der Hauptgruppen im qualitativen Analysengang. I. Mitt. Fischer P., Bürgin A.), Pharm. acta helv., 1956, 31, № 11, 518—542 (нем.; рез. англ., франц., итал.)

В экстрактах, получающихся при анализе лекарственных в-в по Мюлеманну и Бюргину (Mühlemann, Bürgin. Qualitative Arzneimittelanalyse. Aufl. 1951), содержатся пурины, производные пиразолона, производные никотиновой к-ты, алкалоиды опиума, колхицин, ортоформ, производные морфина, оксихинолин и поликарпин. Описано разделение указанных соединений методом хроматографии на бумаге, а также их определение микрохим. методами. Применена простая аппаратура: высокий стеклянный цилиндр, плотно закрываемый корковой пробкой, к которой подвешены бумажные полосы длиной 40 и шириной 4.5 *см*; на дне цилиндра помещают ~15 *мл* р-рителя. Хорошие результаты получены с двумя смесями р-рителей: *н*-бутанол (10 *мл*) + 25%-ная HCl (5 *мл*) + петр. эфир (3,5 *мл*) и *н*-бутанол (10 *мл*) + 25%-ная HCl (5 *мл*) + $H_2O$ (2 *мл*). Хроматографирование производят на жесткой фильтровальной бумаге, пропитанной смесью 1 *М* KCl + ацетон (1 : 2), в течение 16 час. при комнатной т-ре; хроматограмму сушат на воздухе 1 час и опрыскивают р-ром $J_2 + PtJ_4$ (к р-ру 0,2 *г* $PtCl_4$ в 2,0 *мл* воды приливают р-р 1,0 *г* KJ в 24 *мл* воды и разбавляют водой до 50 *мл*). Выделение исследуемых соединений в чистом виде производят возгонкой, перегонкой обычной или с водяным паром, экстрагированием и другими методами. Выделенные соединения идентифицируют по т-рам плавления или по эвтектич. т-рам по Кофлеру. Большинство исследованных соединений может быть определено описанным методом в кол-вах 10 γ. Д. Коднер

**34772. Алкалиметрическое определение солей органических оснований после их осаждения в форме тетрафенилборопроизводных. II. Соли алкалоидов и органических оснований, представляющие интерес для фармацевтической промышленности. Готье, Рено, Пельрен** (Dosage alcalimétrique des sels de bases organiques après précipitation sous forme de tétraphénylborures. II. Sels d'alcaloides et sels de bases organiques d'intérêt pharmaceutique. Gautier J.-A., Renault J., Pellerin F.), Ann. pharmac. franç., 1956, 14, № 5, 337—340 (франц.)

Метод определения солей четвертичного аммония с использованием $Na[B(C_6H_5)_4]$ распространен на соли алкалоидов и органич. оснований, применяемые в фармацевтич. пром-сти. К навеске амина или его соли, соответствующей 0,25 основного *мэкв* (эквивалент, определяемый алкалиметрич. титрованием в стандартных условиях), добавляют 1%-ную $CH_3COOH$ до pH 4—5 и 5 капель 10%-ного р-ра $AlCl_3 \cdot 6H_2O$. Нагревают до 40—50°, приливают при перемешивании 1,5-кратный избыток р-ра $Na[B(C_6H_5)_4]$ (1 *г* растворяют в 100 *мл* воды, перемешивают с 0,5 *г* $Al(OH)_3$ и фильтруют), выдерживают 30 мин. при 40—50°, охлаждают, фильтруют через фильтровальную трубочку при отсасывании и промывают 1%-ной $CH_3COOH$ (6 × 5 *мл*). Осадок смывают ацетоном, выпаривают р-ритель при 60°, растворяют осадок в 10 *мл* безводн. $CH_3COOH$, добавляют 1 каплю 1%-ного р-ра метилового фиолетового в безводн. $CH_3COOH$ и титруют 0,05 н. р-ром $HClO_4$ до перехода окраски р-ра в зеленую (при определении эзерина титруют с тропеолином 00). Параллельно ведут контрольный опыт. Метод неприменим для определения адреналина, эметина и эфедрина; $K^+$ и $NH_4^+$ мешают. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 78524. Т. Л.

**34773. К аналитической химии некоторых производных фенотиазина, имеющих терапевтическое применение. Сообщение III. Фотометрическое определение. Тиме** (Zur Analytik einiger therapeutisch verwendeter Phenothiazinderivate. III. Mitt.: Beitrag zur photometrischen Bestimmung. Thieme H.), Pharmazie, 1956, 11, № 11, 725—726 (нем.)

Фотометрический метод определения ларгактила (РЖХим, 1954, 44978) использован для определения других производных фенотиазина: латибона, казантина, тиантана, атозила, протазина, дибутила, родипала, падизала и пакатала. При составлении калибровочной кривой аликвотные порции р-ра (5 *мл*), содержащие (в *мг* %) 1; 2,5; 5; 7,5 и более фенотиазинового препарата, обрабатывают 5 *мл* 94%-ной $H_2SO_4$; при этом р-р саморазогревается почти до кипения. Встряхивают, выдерживают 1 час при комнатной т-ре и измеряют экстинкцию на фотометре Пульфриха с использованием кюветы 1 *см* и зеленого (или голубого) светофильтра. В качестве р-ра сравнения применяют смесь равных частей воды и $H_2SO_4$. При анализе таблеток последние растворяют в 250—500 *мл* воды и сопутствующие в-ва (крахмал, стеарат и другие) отделяют отстаиванием. При анализе лекарственных препаратов в ампулах мешающее действие применяющихся для стабилизации препаратов в-в (тиосульфат и др.) устраняют путем сильного разбавления (1 ампула на 500 *мл* воды). Сообщение II см. РЖХим, 1957, 19737. Л. Горин

**34774. Аналитическое изучение фенилбутазона. Брёгелманс, Браун** (Étude analytique de la phénylbutazone. Breugelmans J. G., Braun J.), J. pharmac. Belgique, 1956, 11, № 7-8, 309—337 (франц.; рез. флам.)

Описаны р-ции, применяемые для идентификации фенилбутазона (I) и солей I (с $AgNO_3$, $Ba(NO_3)_2$, $H_2S$, $(NH_4)_2C_2O_4$, $FeCl_3$, $Br_2$). Определены физ.-хим. константы и изучены титриметрич. (ацидиметрич., определение N по микрометоду Дюма) и спектрофотометрич. (в УФ-области) методы определения I и солей I. Осуществлено определение I в бинарных смесях с антипирином, пирамидоном, фенацетином, новальгином, аспирином, атофаном, кофеином и медомином, а также в свечах, содежащих I, пирамидон, медомин и фосфат кодеина. Т. Леви

**34775. Колориметрическое определение глюкозидов наперстянки с помощью метилового эфира 3,5-динитробензойной кислоты. Таттье** (Colorimetrische bepaling van Digitalisglycosiden met methyl-3,5-dinitrobenzoaat. Tattje D. H. E.), Pharmac. weekbl., 1956, 91, № 23, 841—846 (голл.; рез. англ.)

Определение основано на измерении интенсивности окрашивания продукта, образуемого глюкозидами наперстянки с метиловым эфиром 3,5-динитробензойной к-ты (I) в щел. среде. 0,4—0,6 *мг* пробы растворяют в 4 *мл* $CH_3OH$ и прибавляют 5 *мл* 1,5%-ного р-ра I в $CH_3OH$ и 1 *мл* 0,45 н. NaOH. Определение производят в кюветах 1,00 *см* при 5350 А и 20°. Максимум интенсивности окраски наблюдается в случае дигитоксина (II) и дигитоксигенина (III) через 5 мин., в случае гитоксигенина (IV) через 3 мин., а в случае III и IV, обработанных кипящей 1 н. к-той, через 4 мин. Молярные коэфф. экстинкции составляют для II, III и IV соответственно 10 100 ± 283, 10 300 ± 135, 7600 ± 351, причем для III и IV, обработанных к-той, коэфф. экстинкции возрастают соответственно до 12 800 ± 325 и 8300 ± 261.

**34776. Материалы к судебно-химическому определению анаши. Бабаев А. З., Гольберг И. К.**, Мә'рузәләр АзәрбССР элмләр Акад., Докл. АН АзербССР, 1956, **12**, № 10, 749—752 (рез. азерб.)

Для идентификаци анаши (гашиша) (I) в различных материалах применяют следующий метод. Исследуемый порошок обрабатывают спиртом или эфиром. Через 4 часа экстракт отделяют, отгоняют р-ритель и остаток смешивают с 2%-ным спирт. р-ром KOH. При наличии I возникает пурпурно-фиолетовое окрашивание, переходящее в синее при разбавлении водой. Предложены также способ экстракции I и следующие характерные р-ции на I. 0,3—1,0 *г* исследуемого порошка заливают 5—18 *мл* слабо подкисленного $C_2H_5OH$ и через 1 час отделяют экстракт коричневого цвета. 1. Несколько капель полученного спирт. экстракта I прибавляют к свежеприготовленному 5%-ному р-ру метаванадата аммония в конц. $H_2SO_4$; появляется коричневая окраска разной интенсивности, переходящая при разбавлении водой в зеленую с легким буроватым оттенком. 2. 2—5 капель спирт. экстракта I разбавляют дистилл. водой до 3—5 *мл*; образуется суспензия, при нагревании которой появляется сильный запах, напоминающий запах хвои или хвойного экстракта. 3. К 3—5 каплям суспензии прибавляют несколько капель реактива Мелона и нагревают до 70—80°; появляется хлопьевидный осадок бледно-розового цвета при малых конц-иях I и интенсивного буровато-красного цвета при больших конц-иях I. 4. К нескольким *мл* суспензии прибавляют несколько капель 10%-ного р-ра фосфорномолибденовой к-ты, а затем 2—3 капли аммиака; в присутствии I появляется синяя окраска с легким фиолетовым оттенком, через 3—7 мин. постепенно светлеющая с приобретением розового оттенка; при комнатной т-ре р-ция заканчивается через 20—30 мин., при нагревании до 50—60° (не выше) — в несколько минут. Фенолы также дают разные окраски и оттенки, отличающиеся от красок с I.

Д. Васкевич

**34777. Разделение порфиринов методом хроматографии на бумаге. Блумер** (Separation of porphyrins by paper chromatography. Blumer Max), Analyt. Chem., 1956, 28, № 11, 1640—1644 (англ.)

Для разделения красящих в-в порфирина предложен метод двухмерной хроматографии на бумаге ватман № 3. Некислотные красящие в-ва, сложные эфиры и комплексы с металлами разделяют с использованием смеси $CHCl_3$-изооктан ($\leqslant$ 30% $CHCl_3$) или, предпочтительнее, смеси $CCl_4$-изооктан (в присутствии только этиопорфиринов употребляют смесь с 50—70% $CCl_4$; для разделения сложных эфиров употребляют смесь с 70—85% $CCl_4$). Свободные к-ты, остающиеся на линии старта, этерифицируют диазометаном (I); для этой цели р-р I в циклогексане (II) (10 *мл* II и 10 *мл* 20%-ного р-ра KOH нагревают до ~35° и в водн. слой вносят 100 *мг* нитроизометилмочевины; по окончании р-ции смесь охлаждают льдом и отсасывают р-р I в II пипеткой) медленно наносят на пятно к-т капиллярной пипеткой, регулируя скорость добавления р-ра I и испарения II. При втором хроматографировании (в направлении, перпендикулярном к первому) разделяются метиловые эфиры кислотных красящих в-в и их металлич. комплексов. Описанным методом обнаруживают $> 5 \cdot 10^{-9}$ *г* свободного порфирина и $\geqslant 4 \cdot 10^{-8}$ *г* нефлуоресцентных комплексов с металлами. Для быстрой полуколич. оценки используют контрольные хроматограммы или измеряют площадь пятен и сравнивают ее с площадью стандартных пятен. Погрешность определения не превышает ± 10%. Метод применим для определения порфиринов в осадочных породах и нефти.

Т. Леви

**34778. Структурные группы нефтяных фракций. Сообщение I. Структурный групповой анализ методом спектроскопии в инфракрасной области. Брандес** (Die Strukturgruppen von Erdölfraktionen. I. Mitt. Die Strukturgruppenanalyse mit Hilfe der Ultrarotspektroskopie. Brandes G.), Brennstoff-Chemie, 1956, **37**, № 17-18, 263—267 (нем.)

Изучена взаимосвязь между поглощением нефтяных фракций в ИК-области спектра и хим. строением этих фракций. При расчетах применяли описанный ранее метод «средних молекул» (Nes K. van, Westen H. A. van. Aspects of the constitution of mineral oils. Amsterdam — New York, 1951). Измерения вели на двулучевом спектрометре Перкина — Эльмера (модель 21); длина кювет 0,06—0,07 *мм*. Выполнен анализ 25 масел; установлено, что метод спектроскопии в ИК-области применим для определения строения нефтяных фракций с мол. в. 290—500 с содержанием C, связанного в форме ароматич. соединений ($C_A$), 0—60 ат. %; C, связанного в форме парафинов ($C_P$), 40—70 ат. % (при $C_A < 25\%$). Возможно также определение $C_A$ в экстрактах. Максим. поглощение для ароматич. структур наблюдается при 1610, для парафиновых структур при 720 *см*$^{-1}$. $C_A = 1{,}2 + 9{,}8 \cdot \varepsilon\,(\text{макс.})^{1610\ см^{-1}}$; $C_P = 29{,}9 + 6{,}6 \cdot \varepsilon\,(\text{макс.})^{720\ см^{-1}}$. Полоса поглощения при 813 *см*$^{-1}$ характерна для ароматич. структур с двумя смежными H-атомами у ядра. При $C_A < 25\%$ справедливо ур-ние $C_A = 3{,}0 \pm 7{,}1 \cdot \varepsilon\,(\text{макс.})^{813\ см^{-1}}$. Метод применим для анализа легированных масел, добавки которых не поглощают в указанных областях спектра.

Т. Леви

**34779. Деминерализация каменных углей для аналитических целей. Радмахер, Морхауэр** (Die Entmineralisierung von Steinkohlen für analytische Zwecke. Radmacher Walter, Mohrhauer Paul), Brennstoff-Chemie, 1956, **37**, № 21-22, 353—358 (нем.)

Для устранения влияния минер. компонентов углей (У) на результаты анализа У рекомендуется производить их предварительную обработку к-той. Предложены методы деминерализации и определения гидратной воды, основанные на селективном растворении некоторых групп минер. компонентов. Навеску У ~ 10 *г* (размер зерен < 0,2 *мм*) обрабатывают 50 *мл* HF (уд. в. 1,13). Через 1 час к-ту декантируют, пробу обрабатывают (2 × 30 мин.) 50 *мл* HCl (уд. в. 1,19) фильтруют с отсасыванием, промывают ~0,5 *л* теплой воды (~ 80°) и сушат при 18—20° на воздухе или при 50° в вакуум-термостате. Кол-во поглощенной HCl определяют сожжением; кол-во $Fe_2O_3$, образовавшегося из пирита (не растворяющегося при описанной обработке), определяют анализом воды. Для определения гидратной воды в силикатных составляющих У навеску ~ 15 *г* (размер зерен < 0,2 *мм*) обрабатывают ~ 1 часа 70 *мл* HCl (уд. в. 1,10) при 18—20°; к-ту

декантируют, вводят свежую порцию к-ты, через 30 мин. фильтруют и промывают У 0,5 *мл* теплой воды (~80°). У сушат и определяют содержание воды, золы и HCl, а также содержание Fe в золе. При вычислении содержания летучих в-в учитывают содержание гидратной воды. Т. Леви

**34780. Количественное определение метилметакрилата с помощью ультрафиолетовых спектров поглощения паров. Шабадаш А. Н., Игонин Л. А.,** Завод. лаборатория, 1956, 22, № 11, 1324—1327

Описан метод определения метилметакрилата (I) в технич. полиметилметакрилате (II) с применением спектрофотометра СФ-4 со специально сконструированной приставкой для анализа паров. Запаянную ампулу с анализируемым образцом (р-ритель дихлорэтан) помещают в углубление абсорбционной камеры, откачивают из камеры воздух до давления порядка $10^{-2}$ *мм* рт. ст., отсоединяют камеру от насоса, разбивают ампулу и по достижении равновесия между паром и конденсированной фазой спектрофотометрируют при 245 *mμ* (74°). Строят калибровочную кривую по эталонным р-рам I в дихлорэтане с конц-ией I 0,1—0,4% (р-ры, (1,5 *г*), заливают в ампулы, в которых находится переосажденный **II,** 0,3 *г*, не содержащий I; ампулы помещают в камеру и спектрофотометрируют при 245 *mμ*). Оптич. плотность паров I находят как разность оптич. плотностей паров эталонных р-ров и паров чистого дихлорэтана, измеренных по отношению к воздуху при одной и той же т-ре. Ошибка определения I при содержании I в II 16% составляет ± 0,05%. Л. Горин

**34781. Анализ поверхностноактивных веществ. Лудовичи** (Analisi delle sostanze tensio-attive. Ludovici Renato), Fibre e colori, 1955, 5, № 4, 135—140 (итал.)

Описаны методы качеств. анализа поверхностноактивных в-в и продуктов, содержащих и не содержащих N и S; способы идентификации различных анионактивных в-в, а также способы открытия N, S, продуктов конденсации жирных к-т с оксикислотами и смоляных к-т. Т. Леви

**34782. Анализ поверхностноактивных веществ. II. Открытие сульфированных предельных жирных кислот. Лудовичи** (Analisi delle sostanze tensio-attive. Riverca degli idrocarburi saturi solfonati e degli alchil-arisolfonati e degli acidi grassi saturi solfonati. II. Ludovici Renato), Fibre e Colori, 1955, 5, № 7, 243—247 (итал.)

Описаны методы открытия алкиларилсульфонатов. Приведена общая схема анализа поверхностноактивных в-в, а также схема анализа анионактивных в-в, содержащих и не содержащих N. А. Ясный

**34783. Открытие микроколичеств желатины. Дейвис** (The detection of micro quantities of gelatin. Davis P.), J. Appl. Chem., 1956, 6, № 10, 413—415 (англ.)

Желатину (I) обнаруживают в пене анализируемого р-ра при помощи модифицированного реактива Зигмунда с золем Au. Анализируемый р-р (100 *мл*) помещают в прибор для пенообразования (приведена схема) и начинают подачу сжатого воздуха. Скорость барботирования регулируют таким образом, чтобы концентрат I собирался со скоростью ~1 *мл/мин*. Собирают 4—5 *мл* концентрата (при 10—500 γ I, 10—30% $Na_2S_2O_3$ и 0—10% AgBr достигается 20—30-кратное обогащение I с 80—90%-ным выходом). Для открытия микроколичеств I в присутствии $Na_2S_2O_3$ к 20 *мл* р-ра быстро добавляют 2 *мл* золя Au (1 *мл* 1%-ного р-ра $NaAuCl_4$ добавляют к 100 *мл* кипящей воды и вводят 8 *мл* 1%-ного р-ра цитрата K; нагревают, пока интенсивность красной окраски золя не перестанет возрастать (15 мин.), и оставляют на 2—3 суток) и через 2,5 и 10 мин. сравнивают интенсивность окраски полученной и контрольной смеси (не содержащей I). В присутствии I золь имеет отчетливо красную окраску, устойчивую в течение 10 мин. В отсутствие электролитов к 20 *мл* р-ра I добавляют 2 *мл* золя Au и через 2 мин. вводят 2 *мл* 1 *M* $Na_2SO_4$. При конц-ии $Na_2S_2O_3$ 0,8, 0,6 и 0,4 *M* и в отсутствие $Na_2S_2O_3$ открываемый минимум соответственно равен 50—75·$10^{-8}$, 20—30·$10^{-8}$, 15—25·$10^{-8}$ и 1,5—3,0·$10^{-8}$ *г/мл* I. При анализе бромида Ag навеску ~20 *г* растворяют в 250 *мл* 20%-ного р-ра $Na_2S_2O_2 \cdot 5H_2O$, собирают 10—15 *мл* концентрата и разбавляют его промывными водами до 20 *мл*. Чувствительность метода соответствует 4·$10^{-8}$ *г/мл* I. Т. Леви

---

**См. также:** Определение № 34142, 35343; воды 35674, 36394. Определение бутана 35437. Разделение к-т 35696, 36168; 10396Бх; эфиров к-т 35508. Определение: $C_2H_5OH$ 35678; к-т 10413Бх, 10443Бх; эфиров к-т 10440Бх; углеводов 36214, 36309; 10368Бх, 10411Бх, 10434Бх, 10446Бх; аминокислот 34098; 10376Бх, 10381Бх, 10403Бх. Определение алкалоидов 35676, 36412; 10423Бх; холестерина 10425Бх; 17-оксикортикоидов 10431—10433Бх; флавоноидов 10409Бх. Определение витаминов 10375Бх, 10400Бх, 10406Бх, 10449Бх, 10450Бх; анализ лекарственных препаратов 35663, 35675, 35680, 35681; 10408Бх, 10448Бх. Анализ пищевых продуктов 36269, 36275, 36295, 36308; масел 36141, 36148, 36150—36152; анализ сахарного тростника 36152, 36920; хмеля 36285; шерсти 35615, 35616; инсектицидов 34989; углей 35344, 35347; нефти 35367, 35432, 35438.

# ОБОРУДОВАНИЕ ЛАБОРАТОРИЙ. ПРИБОРЫ, ИХ ТЕОРИЯ, КОНСТРУКЦИЯ, ПРИМЕНЕНИЕ

Редактор *А. И. Сарахов*

**34784. Современное оборудование промышленных лабораторий. Борман** (O nowoczesne wyposażenie laboratoriów przemysłowych. Borman Henryk), Pomiary, automat., kontrola, 1956, 2, № 7, 278—281 (польск.)

Обзор. А. Сарахов

**34785. Простые микровесы. Хейлс, Тернер** (An inexpensive microbalance. Hales J. L., Turner A. R.), Lab. Practice, 1956, 5, № 7, 245—247, 252 (англ.)

Предложено использовать миллиамперметр постоянного тока в качестве основной детали микровесов. Коромыслом весов служит удлиненная стрелка вертикально расположенного миллиамперметра. На один конец коромысла подвешивается чашечка, на другой — противовес. Взвешивание сводится к измерению тока, протекающего через рамку прибора, необходимого для удержания стрелки в горизонтальном состоянии. Горизонтальное положение стрелки регистрируется при помощи простого оптич. устройства. Предельная нагрузка 10 *мг*. Точность взвешивания 0,003 *мг*. Н. Москвитин

**34786. Газовая пузырьковая камера с системой углекислый газ — гексан. Хан** (A carbon dioxide-hexane gas bubble chamber. Hahn B.), Nuovo cimento, 1956, 4, № 4, 944—945 (англ.)

Описан новый вид детектора ионизирующих излучений, принцип действия которого основан на образовании макроскопич. пузырьков газа при облучении пересыщ. р-ра этого газа в жидкости. Прибор представляет латунную цилиндрич. камеру длиной 5, диам. 4 *см*, которая заполняется различными органич. жидкостями в смеси с $CO_2$ или $Ar_2$ под давл. $\sim 50$ *атм*. Последующее уменьшение давления переводит систему в метастабильное состояние. Камера приспособлена для фотографирования возникающих треков.

Б. Сумм

34787. **Конструкция спектрометра для нейтрино-отдачи: исследование распада $Ar^{37}$. Кофоэд-Хансен, Нильсен** (Construction of a spectrometer for neutrino recoils: investigation of the decay of $Ar^{37}$. Kofoed-Hansen O., Nielsen A.), Kgl. danske videnskab, selskab. Mat-fys. medd., 1955, **29**, № 15, 60 pp. (англ.)

34788. **Генератор гармоник сантиметрового диапазона. Райли** (Convenient microwave harmonic generator. Riley Russell B.), Rev. Scient. Instrum., 1956, **27**, № 3, 174 (англ.)

34789. **Установка для спектрального анализа молекулярной фосфоресценции при нормальной температуре. Лоше, Валантен, Руссе** (Sur un montage d'analyse spectrale de la phosphoréscence moléculaire à la température ordinaire. Lochet Robert, Valentin François, Rousset Auguste), J. phys. et radium, 1956, **17**, № 3, 307—308 (франц.)

Приведены схема и краткое описание прибора для спектрального анализа фосфоресценции (флуоресценции α) твердых р-ров или адсорбатов органич. красителей и ряда других в-в, таких как сахар, аминокислоты и т. д. Прибор состоит из фосфороскопа, спектрографа и регистрирующего микрофотометра. Фосфороскоп основан на принципе двух вращающихся (от одного мотора) двойных стротоскопич. дисков с 4 просветами, расположенных на пути падающего света и света фосфоресценции; изменяя взаимную ориентацию этих дисков, можно варьировать время, отделяющее момент наблюдения фосфоресценции от конца возбуждения.

С. Френкель

34790. **Непрерывные анализаторы инфракрасных лучей. Такэути** (赤外線分析計に依る連續分析・武内次夫), コールタール, Кору тару, Coal Tar, 1955, 7, № 9, 50—54 (япон.)

34791. **Измерение дисперсии газа внутри колебательно-вращательной инфракрасной полосы. Леге** (Mesure de la dispersion des gaz à l'intérieur d'une bande infrarouge de vibration-rotation. Legay François), C. r. Acad. sci., 1955, **240**, № 2, 174—176 (франц.)

Описана установка для измерения кривых дисперсии внутри вращательно-колебательных ИК-полос поглощения, состоящая из спектрографа с диффракционной решеткой и интерферометра Тваймана. Из двух зеркал интерферометра одно устанавливалось на подвижной каретке, другое — непосредственно перед кюветой (длина 25 *см*). Отражательный слой в полупрозрачных пластинках LiF получали испарением селена. Излучение от штифта Нернста параллельным пучком поступало в интерферометр, а интерференционная картина через линзу из каменной соли направлялась в спектрограф. Приемник излучения (фотосопротивление PbTe) охлаждался жидким воздухом. Коэфф. преломления $n$ при фиксированной длине волны измерялся путем подсчета числа смещенных интерференционных полос при варьировании давления в кювете. Величина дисперсии измерялась при постоянном давлении, исходя из порядка интерференционной полосы при известной длине волны. Лимитирующими обстоятельствами являлись: дисперсия спектрографа и поглощение газа в кювете. При измерении полосы 3,4 μ HCl дисперсия определялась внутри каждой линии с точностью $n$ порядка $9 \cdot 10^{-5}$. Кривая дисперсии хорошо соответствовала теоретич. ф-ле Крамера.

Ю. Егоров

34792. **Новый инфракрасный регистрирующий спектрофотометр. Шмитт** (Un nouveau spectrophotomètre infra-rouge enregistreur. Schmitt A.), Laboratoires, 1956, № 17, 23—29 (франц., англ.)

Описан двулучевой регистрирующий ИК-спектрофотометр, предназначенный для записи спектров в области 0,7—15,0 μ от жидкостей, газов и твердых тел. Прибор автоколлимационного типа с одной 60° призмой NaCl размером 180 × 120 *мм* и предварительной монохроматизацией (призма 30° NaCl) для исключения рассеянной радиации. Зеркала сферические. Развертка спектра осуществляется поворотом плоского зеркала Литтрова. Оба плеча фотометрич. части идентичны (два вращающихся зеркальных диска с отверстиями). Источник радиации — штифт Нернста. Приемник пневматич. конденсаторного типа соединен с усилителем переменного тока, электромагнитным детектором и точечным самописцем, дающим запись спектров в процентах поглощения с ошибкой $\leqslant 1\%$. Максим. разрешающая способность прибора 1000 у 10 μ ($\Delta\lambda = 0{,}01$) и 500 у 3 μ ($\Delta\lambda = 0{,}006$). Точность отсчета длин волн на записи $< 0{,}001$ μ.

Н. Ярославский

34793. **Приготовление зеркал с тонкими диэлектрическими слоями для ультрафиолетовой области (область 0,25 μ). Римбе, Линнюйе, Кожан** (Réalisation de miroirs à couches diélectriques minces pour l'ultraviolet (région de 0,25 μ). Rimbert Geneviève, m-lle, Lennuier Robert, Cojan Lean-Louis), C. r. Acad. sci., 1955, **241**, № 22, 1560—1562 (франц.)

Описаны приготовление и свойства интерференционных зеркал для работы в УФ-области. Зеркала представляют собой чередующиеся диэлектрич. слои в $^1/_4$ длины волны λ с высоким и низким показателем преломления μ, нанесенные на кварцевую подложку. В качестве в-ва с малым μ применяется криолит, а с высоким — йодистый рубидий ($\mu \approx 2$ при $\lambda = 2537$ A). При этом следует считаться с очень большой гигроскопичностью RbJ. Нанесение на поверхность (последнего) слоя криолита (толщиной λ) не предохраняет полностью внутренних слоев, очевидно, за счет микротрещин в этом слое. Все же с таким зеркалом можно работать в нормальной атмосфере в течение недели. Приведены спектральные кривые отражения, пропускания и собственного поглощения такого зеркала, составленного из 7 активных слоев.

С. Френкель

34794. **Фотоэлектрический поляриметр с вибрирующей полуволновой пластинкой. Бушар, Море-Байи** (Un polarimètre photoélectrique à lame demi-onde vibrante. Bouchard Jean, Moret-Bailly Jacques), C. r. Acad. sci., 1955, **241**, № 22, 1562—1563 (франц.)

Описана модификация полутеневой системы Лорана, предусматривающая регистрирующее устройство не для освещенности, а для светового потока. Слюдяная полуволновая пластинка вибрирует, поворачиваясь в своей плоскости перед анализатором; поскольку пластинка плоскопараллельна, ее поворотные колебания не изменяют геометрию пучка, в отличие от систем с вращающимся анализатором. Амплитуда поворотов пластинки равна полууглу полутени. Приведены некоторые детали конструкции. При желании, добавляя пластинку в $^1/_4$ длины волны, можно преобразовать этот поляриметр в эллиптич. анализатор.

С. Френкель

34795. **Пленочные покрытия для отражающей оптики. Хасс** (Filmed surfaces for reflecting optics.

Hass Georg), J. Opt. Soc. America, 1955, 45, № 11, 945—952 (англ.)

Среднее отражение слоев Ag, Au, Cu, Al в области 1—2 μ выше 95%. Покрытия из чрезвычайно чистого Al (99,98%) имеют бóльшую отражательную способность и бóльшую стойкость к разрушительному воздействию атмосферной влаги. Изменение скорости напыления слоев оказывает сильное влияние на отражение УФ-света и малое влияние на отражение видимого света. При изменении времени напыления покрытия от 7 до 180 сек. при давл. $(1-2)10^{-5}$ *мм* отражение падает от 91,5 до 62% в области 220 *мμ* и полностью сохраняется в видимой области. Приводятся характеристики отражательной способности и поглощения защитных слоев $MgF_2$, $SiO_2$, $Al_2O_3$, наносимых на каменную соль. Рассмотрены способы анодирования поверхности Al-пленок. Описаны характеристики многослойных защитных материалов из $Al_2O_3 - TiO_2$. Приведены кривые отражения фильтров в области 0,4—10 μ с покрытием из Al — Ge — SiO. В. Лыгин

**34796. Отражение осадков золотой черни и других веществ с малым коэффициентом отражения в пределах 254—1100 mμ. Величина отражающих зерен в осадках золотой черни. Гаррис, Кафф** (Reflectance of goldblack deposits, and some other materials of low reflectance from 254 mμ to 1100 mμ. The scattering-unit-size in goldblack deposits. Harris Louis, Cuff Kermit F.), J. Opt. Soc. America, 1956, 46, № 3, 160—163 (англ.)

Измерены величины коэфф. отражения (КО) осадков золотой черни и различных сортов сажи в пределах 254—1100 *мμ* с помощью гониофотометра. Источниками света служили дуговая Hg-лампа и лампа накаливания, приемниками излучения — соответственно фотоэлементы с фазочувствительными усилителями. Образцы располагались перпендикулярно к падающему лучу; КО определялись последовательно в пределах 10°—90° к нормали. Суммарное отражение в данном квадрате определялось по ф-ле: $R\,(\text{сумм.}) = (2\pi R^2 I(\theta_0) \int_0^{\pi/2} f(\theta)\sin\theta d\theta) / aI_0$, где $R$—расстояние апертуры детектора от образца, $a$—площадь апертуры детектора от образца, $I(\theta_0)$ — интенсивность радиации, отраженной под углом $\theta_0$. $\int_0^{\pi/2} f(\theta)\sin\theta d\theta$ получен графич. интегрированием. У всех образцов зеркальное отражение оказалось весьма малым. Отражающие частицы золотой черни имеют размеры 0,2—8 μ. Л. Б.

**34797. Модулятор света для приемников инфракрасной радиации. Кеслер** (Ein Lichtmodulator zum Betrieb von Ultrarotempfangsgeräten. Kessler Rudolf), Z. angew. Phys., 1956, 8, № 8, 405—406 (нем.)

**34798. Новый тип оптического компенсатора. Свенссон** (A new type of optical compensator. Svensson Harry), Sci. Tools, 1956, 3, № 1, 1—5 (англ.)

Описан новый тип компенсатора, состоящего из двух стеклянных клиньев, смонтированных на обычном вращающемся столике, ось которого параллельна преломляющему углу клиньев. Дан математич. расчет чувствительности компенсатора в области линейных отсчетов. Расширение линейной области возможно путем увеличения числа компенсаторов на отдельных столиках или при применении более совершенной системы регистрации вращения компенсатора.

В. Лыгин

**34799. Акустические интерферометры. Ричардсон** (Acoustic interferometer. Richardson E. G.), Research, 1956, 9, № 7, 249—253 (англ.)

Обзор. Библ. 15 назв. Б. Кудрявцев

**34800. Методы приготовления объектов для электронномикроскопических исследований. Фуками** (電子顕微鏡の試料作製法について. 深見章), 有機合成化學協會誌, Юки госэй кагаку кёкайси, J. Soc. Organ. Synth. Chem. Japan, 1956, 14, № 7, 433—454 (япон.)

Обзор. Библ. 36 назв. А. С. Сарахов

**43801. Использование цилиндрической линзы для уменьшения дисторсии изображения в электронной отражательной микроскопии. Фер, Марти** (Emploi d'une lentille cylindrique pour réduire la distorsion de l'image en microscopie électronique par réflexion. Fert Charles, Marty Bernard), C. r. Acad. sci., 1955, 241, № 21, 1454—1456 (франц.)

Описан метод уменьшения дисторсии изображения в электронном микрсокопе при работе на отражении под большими углами (отношение характеристич. увеличений 1 : 2,5 при угле наблюдения 23°) с помощью электростатич. цилиндрич. линзы щелевого типа. Ее щель помещается после проектора в плоскости, параллельной плоскости падения пучка на объект. Увеличение в направлении, перпендикулярном щели, уменьшается при этом без заметного изменения четкости изображения. В. Дианов-Клоков

**34802. Устройство для визуального наблюдения рентгеновской диффракции при помощи электронной развертки. Скертчли** (On a proposed detector for the visual observation of X-ray diffraction images by electronic scanning. Skertchly Allan R. B.), J. Electronics, 1956, 1, № 45, 487—492 (англ.)

Приведено описание электронного детекторного устройства для визуального наблюдения дифракции рентгеновских лучей на кристаллах. Г. Гольдер

**34803. Текстур-камера для быстрого определения слоистых глинистых минералов. Ясмунд** (Eine Texturkamera zur schnellen Bestimmung von blättchenförmigen Tonmineralen. Jasmung Karl), Naturwissenschaften, 1956, 43, № 12, 275 (нем.)

Предложена рентгеновская камера с уменьшенным расстоянием образец — фокус, что позволяет сократить время экспозиции до 10—15 мин. при съемке на Cu = *K*α-излучении (ток 20 *ма*). Камера позволяет производить съемки в угловом интервале 20—65°. Первичный пучок (ПП) диафрагмируется двумя диафрагмами, что позволяет получить ПП шириной 0,05 *мм*. Препарат зажимается между двумя губками и выгибается стеклянным цилиндром так, чтобы ПП всегда падал на образец тангенциально. Камера применялась в комбинации с трубкой со штриховым фокусом. А. Лошманов

**43804. Механически укрепленные бериллиевые окна на непрерывно откачиваемых рентгеновских трубках. Перри** (Mechanically sealed beryllium windows for permanently evacuated X-ray tubes. Perry John T.), Rev. Scient. Instrum., 1956, 27, № 9, 759—762 (англ.)

Исследована работа откачиваемых рентгеновских трубок с механич. укрепленными Be-окнами толщиной 0,25 *мм*. Дан чертеж фланцевого закрепления Be-окошка. Определена собственная фильтрация окон, изготовленных из Be разной толщины.

А. Бабад-Захряпин

**34805. О чистоте характеристического спектра рентгеновских структурных трубок. Порфирьева Н. Н., Финагин Б. А.,** Завод. лаборатория, 1956, 22, № 7, 829—831

Исследована чистота характеристич. спектра рентгеноструктурных трубок. Найдено, что основными загрязняющими элементами являются: Cu, Fe, Mn, Cr, Ni и W. Интенсивность загрязняющего излучения может составлять до 10% основного $K_{\alpha_1}$ -излучения. А. Лошманов

**34806. Новое устройство со светофильтрами для микроскопического флуоресцентного анализа. Кёльбель** (Eine neuartige Lichtfiltereinrichtung

für die mikroskopische Fluoreszenzanalyse. Kölbel Hermann), Z. wiss. Mikrosk., 1956, **63**, № 2, 103—106 (нем.)

Описано устройство для быстрой смены фильтров в люминесцентном микроскопе. Диск с набором четырех фильтров располагается между источником света и конденсором, диск с окулярными фильтрами — в тубусной части микроскопа. Диски синхронно приводятся во вращение от одного мотора. При вращении мотора комбинации фильтров последовательно сменяются, и возможно сравнение люминесценции в разных областях спектра; при быстром вращении видна суммарная картина люминесценции. Л. Розенштейн

**34807. Прибор для определения дипольных моментов. Мередит, Райт** (A apparatus for the determination of dipole moments. Meredith C. C., Wright George F.), Canad. J. Technol., 1955, **33**, № 3, 182—193 (англ.)

Описанный прибор служит для точного определения диэлектрич. константы 15 *мг* жидкости или 0,5 *г* твердого в-ва. Резюме авторов

**34808. Исследование прецизионного измерения на образцовом вискозиметре с висячим уровнем. Сообщение I. Кавата, Сэйно, Ито** (Suspended level master viscometerに關する研究 .第 1 報. 川田裕郎, 清野昭一、伊藤良行), 中計量檢定所報告、 Гюо кэйре кэнтэисё хококу, Rept. Centr. Inspect. Inst. Weights and Measures, Toyko, 1955, **4**, № 2, 29—36 (япон.; рез. англ.)

Указано, что первичным эталоном в вискозиметрии служит величина вязкости чистой воды при 20°, принятая равной 1,002 *спуаз*. Вискозиметры, предназначенные для вязкостей, сильно отличающихся от указанной величины, должны калиброваться по вторичным эталонам, промеряемым в свою очередь на образцовых приборах посредством первичного эталона. Описаны устройство и калибровка образцового вискозиметра № 3 с висячим уровнем. Приведены результаты измерения на этом приборе вязкости воды при различных т-рах. А. Кислинский

**34809. Чувствительные электродинамические весы для измерения поглощения ультразвуковых волн в жидкостях. Мохтар, Юссеф** (Sensitive electrodynamic balance for measurement of absorption of ultrasonic waves in liquids. Mokhtar M., Youssef H.), J. Acoust. Soc. America, 1956, **28**, № 4, 651—655 (англ.)

Метод измерения поглощения ультразвука основан на воздействии ультразвуковой волны, модулированной низкой частотой, на тонкий диск, расположенный в жидкости на определенном расстоянии от излучателя ультразвука. Тонкий стеклянный подвес прикрепляет диск к металлич. язычку, являющемуся одной из пластин небольшого воздушного конденсатора. Колебания подвесной системы, собственная частота которой совпадает с частотой модуляции, обнаруживаются с помощью стабилизированного генератора, в колебательный контур которого включен воздушный конденсатор. Выход генератора присоединен к анализатору, дающему возможность непосредственно измерять звуковое давление на диск. Описан также нулевой метод измерения, при котором подвижный язычок устанавливается в равновесном положении с помощью переменного напряжения той же частоты, что и модулирующее. Измеренные коэфф. поглощения ультразвука в бензоле и воде хорошо согласуются с данными, полученными импульсным методом. Метод позволяет производить измерения при очень слабых интенсивностях ультразвука. Б. К.

**34810. Лаборатория для изучения химического действия γ-лучей. Блэк, Кунц, Кларк** (Les rayons gamma, un laboratoire pour l'étude de leurs effets chimiques. Black J. F., Kunc J. F., Jr, Clark G. B.), Rev. pétrol., 1956, № 977, 21—25 (франц.)

**34811. Дуговая камера для радиоактивных материалов. Беркс, Торн** (A d. c. arc chamber for radioactive materials. Birks F. T., Thorne R. P.), J. Scient. Instrum., 1956, **33**, № 9, 359—360 (англ.)

Описана камера с вольтовой дугой для анализов радиоактивных материалов. Камера изготовлена из синтетич. каучука, в ее противоположных стенках соосно смонтированы графитовые электроды диам. 6,35 *мм*, расстояние между концами которых можно изменять. Металлич. части камеры изготовлены из Al-сплава с большим коэфф. теплопроводности. Газообразные продукты удаляются из верхней части камеры по гибкой полихлорвиниловой трубке в фильтрующую систему. Б. Сумм

**34812. Метод количественного определения слабоэнергетических β-излучателей при помощи флуоресцирующих растворов. Рукероль, Оберхаузен** (Eine Anordnung zum quantitativen Nachweis von energiearmen β-Strahlern mit fluoreszierenden Lösungen. Roucayrol Jean C., Oberhausen Erich), Naturwissenschaften, 1955, **42**, № 14, 411—412 (нем.)

Разработана методика измерения активности слабых β-излучателей ($S^{35}$, $C^{14}$, $H^{3}$) с помощью фотоэлектронного умножителя (ФЭУ) с коэфф. усиления $5 \cdot 10^{8}$ и чувствительностью фотокатода (ФК) 40 *μа/лм*. Баллон ФЭУ экранирован парафином для уменьшения темнового тока. ФЭУ устанавливался в простую медную конструкцию с водяным охлаждением, что гарантирует постоянство т-ры ФК и измеряемого р-ра. Активный препарат растворялся в флуоресцирующем р-ре фенилдифенилоксидиазола (10 *г/л*) в толуоле, и 10 *см*³ готового р-ра помещалось в кювету с посеребренными стенками и кварцевым дном. Четыре кюветы устанавливались на поворотном столике и могли поочередно подводиться к ФК. Измерены миним. активности: $S^{35}$ $6{,}7 \cdot 10^{-11}$, $C^{14}$ $8{,}5 \cdot 10^{-11}$, $H^{3}$ $1{,}5 \cdot 10^{-9}$ *кюри*, с ошибкой 2% при длительности измерения 30 мин. А. Лошманов

**34813. Переделка установки типа Б-1 для работы с галогенными счетчиками. Латышев В. К.**, Завод. лаборатория, 1956, **22**, № 7, 866—867

Предложено питать счетные трубки СТС от выпрямителя ПС-64. Схема питания монтируется на шасси ПС-64. Стабилизация напряжения для СТС осуществляется двумя стабиловольтами СГ4 и одним СГ3, включенными последовательно. Стабилизованное напряжение составляет 405 *в*. А. Лошманов

**34814. Стандартное отклонение скорости счета с поправкой на мертвое время счетчика. Кемпбелл** (Standard deviation of dead time correction in counters. Campbell L. Lorne), Canad. J. Phys., 1956, **34**, № 9, 929—937 (англ.)

Проведен расчет средней квадратичной ошибки при определении скорости счета с учетом поправки на разрешающее время. Полученное выражение для ошибки является асимптотич. приближением, справедливым лишь при большой продолжительности времени счета $t$: $\sigma^2 \approx \nu/t\ (1 + \nu T)$, где $\nu$ — средняя скорость счета, $T$ — мертвое время; член $(1 + \nu T)$ учитывает дополнительную дисперсию, обусловленную мертвым временем. Г. Радзиевский

**34815. Анализ импульсов счетчика Гейгера — Мюллера при помощи метода запаздывающих совпадений. Пури, Гилл** (Analysis of G-M counter impulses by the method of delayed coincidences. Puri Satya Pal, Gill P. S.), Indian J. Phys., 1955, **29**, № 2, 95—107 (англ.)

**34816. Исследование некоторых свойств жидкостных сцинтилляционных счетчиков. Кривицкий**

**В. В.,** Приборы и техн. эксперимента, 1956, № 1, 35—38

Исследовалась неоднородность светосбора жидкостных сцинтилляционных счетчиков. Сцинтиллирующая жидкость (р-р терфенила в фенилциклогексане) заливалась в плоские плексигласовые камеры ($115 \times 112 \times \times 10$ и $60 \times 60 \times 10$ *мм*), соединенные плексигласовыми световодами различной длины с фотокатодом ФЭУ-19. Для исследования применялся коллимированный пучок γ-лучей от $Co^{60}$ диам. $\sim 5$ *мм*, падавший перпендикулярно на камеру счетчика. Степень неоднородности светового сбора определяли по изменению анодного тока ФЭУ-19 в зависимости от координат места вспышки сцинтилляции. Сняты кривые равной светоотдачи. При увеличении длины световода неоднородность светосбора падает. Максим. неоднородность составляет 30—35%. Г. Радзиевский

**34817. Пластмассовые сцинтилляторы на основе полистирола. Андреещев Е. А., Барони Е. Е., Ковырзина К. А., Пани И. Э., Розман И. М., Шония В. М.,** Приборы и техн. эксперимента, 1956, № 1, 32—34

Приведены результаты исследования люминесценции пластмассовых сцинтилляторов на основе полистирола, и описана методика изготовления цилиндрич. пластмассовых образцов, используемых при работе с ФЭУ-19. Люминесценция возбуждалась β-излучением препарата $Ce - Pr^{144}$, а также УФ-радиацией. Положение максимумов и форма спектров люминесценции в большинстве случаев не зависят от способа возбуждения. Определены основные характеристики ряда сцинтилляторов при возбуждении β-излучением, в том числе интенсивность свечения в зависимости от конц-ии люминесцирующего в-ва. Сравнение спектров свечения сцинтиллятора с дифенил-3-(*п*-метоксифенил)-пиразолином и чистого полистирола показало безызлучательное перемещение энергии возбуждения от молекул полистирола к молекулам люминесцирующих добавок. Г. Радзиевский

**34818. Возможное применение циклотронного резонанса в масс-спектрометрии. Лазукин В. Н.,** Ж. эксперим. и теор. физики, 1956, **31**, № 2, 339—340

Указывается на возможность построения масс-спектрометра, основанного на использовании циклотронного резонанса, т. е. измерение резонансных частот циклотронного поглощения для ионов разных масс $m$ и последующее вычисление $m$ по ф-ле $\nu = eH/2\pi mc$. Разрешающая способность прибора $10^5$ и выше определяется соотношением $R = m/\Delta m = \nu/\Delta\nu$, где $\Delta\nu$ — ошибка в измерении частоты. В. Карпов

**34819. Пространственный заряд в масс-спектрометре с циклоидальной фокусировкой. Робинсон** (Space charge in cycloidal-focusing mass spectrometers. Robinson Charles F.), Rev. Scient. Instrum., 1956, **27**, № 7, 512—513 (англ.)

Рассмотрено влияние пространственного заряда на фокусирующие свойства анализатора масс-спектрометра (МС) с циклоидальной фокусировкой. Эффект первого порядка заключается в смещении точки фокуса из плоскости разрешающей щели в направлении движения ионов. В МС данного типа при прочих равных условиях величина эффекта почти в четыре раза больше, чем в обычных 180° магнитных МС. Приведены результаты эксперим. проверки расширения ионного пучка в приборе под влиянием пространственного заряда, а также теоретич. рассмотрение этого вопроса. Автор считает, что в МС рассматриваемого типа расширение ионного пучка вследствие наличия пространственного заряда слабо влияет на точность измерений до тех пор, пока ширина пучка не становится равной ширине разрешающей щели. В. Карпов

**34820. Метод градуировки и поверки оптических пирометров при высоких температурах. Финкельштейн В. Е.,** Измерит. техника, 1956, № 4, 31—34

Предложено применить добавочные стекла для эксперим. измерений пирометрич. ослабления при любой сколь угодно высокой т-ре. Для этого подходят стекла СЗС-17, СЗС-7, СЗС-5 и комбинации СЗС-5 с СЗС-7 или СЗС-17. А. Лошманов

**34821. Точный универсальный калориметр. Слейбо** (A precise, universal calorimeter. Slabaugh W. H.), J. Chem. Educ., 1956, **33**, № 10, 519—520 (англ.)

Описан жидкостный калориметр для измерения теплот нейтр-ции, смачивания и разбавления. Измерение т-ры производится с помощью термистора. Температурная чувствительность калориметра составляет 0,00002°. Дрейф т-ры калориметра 0,0001 градуса в 1 мин. Точность измерения теплового эффекта равна 0,25%. Г. Березин

**34822. Построение калориметров до 1100° для определения энтальпии реакции образования шпинеля $FeO \cdot Al_2O_3$ между 800 и 1000°. Фишер, Лоренц** (Entwicklung eines Kalorimeters für Temperaturen bis 1100° und Bestimmung der Reaktionsenthalpie des Spinells. $FeO \cdot Al_2O_3$ zwischen 800 und 1000°. Fischer Wilhelm Anton, Lorenz Gert), Arch. Eisenhüttenwesen, 1956, **27**, № 6, 375—379 (нем.)

Приведено описание конструкции, способа калибровки высокотемпературного калориметра. Измерение выделившейся теплоты основано на методе дифференциального термич. анализа. Определение градиента т-р между двумя трубками, помещенными в калориметре, в одной из которых запрессована реакционная смесь $FeO + Al_2O_3$, в другой — чистая $Al_2O_3$, производится термостолбиком из 20 термопар $Pt - Pt \cdot Rh$. Чувствительность установки при 1100° ± ±0,05 *кал/мин*. Исследован процент превращения $FeO + Al_2O_3$ при 820—1300°. Энтальпия р-ции при 820, 950 и 960° составляет $\Delta H = 14\,600$ *кал/моль* ± 25%. В. Лыгин

**34823. Применимость железо-константановой термопары для измерения низких температур. Кёппе** (Über die Anwendbarkeit von Eisen-Konstantan-Thermoelementen für Tieftemperaturmessungen. Koeppe W.), Exptl. Techn. Phys., 1956, **4**, № 3, 134—136 (нем.)

Железо-константановая термопара (Т) при —180° обладает чувствительностью 0,027 *мв/град.*, которая повышается на 40% при 0°. Диаметры проволочек Т 0,1 *мм*. Перед градуировкой Т выдерживалась в течение 24 час. в жидком воздухе. Разброс показаний величин э.д.с. Т в градуировочных точках составляет 2—4 μ *b*. Показания Т для т-р между градуировочными точками рассчитывались по интерполяционной ф-ле. Приведен градуировочный график Т в области т-р от —252,8 до —90° и таблица показаний Т в области т-р от 100 до —252,8° (через интервалы в 5°). И. Лыгина

**34824. Исследование термопар системы иридий — рений. Хазе, Шнейдер** (Untersuchungen an Thermoelementen aus dem System Iridium — Rhenium. Haase G., Schneider G.), Z. Phys., 1956, **144**, № 1—3, 256—262 (нем.)

Исследованы термопары из W и сплава $Ir - Re$ в области т-р $\leqslant 2450°$. Максим. т-ра применения этих термопар лежит в области 2000—2400° в зависимости от состава $Ir - Re$-сплава. А. Сарахов

**34825. Отбор проб из бомбы с фильтром при фазовом равновесии, высоких температуре и давлении. Бидуэлл, Уайкофф, Теймер** (Filter-bomb sampling technique for phase equilibria at high temperature, pressure. Bidwell R. M., Wykoff W. R.,

**Thamer** B. J.), Nucleonics, 1956, **14**, № 7, 66—72 (англ.)

Толстостенная бомба, подвешенная в печи, соединена нижней частью через спец. фильтр и два запорных клапана со сборником жидкой фазы; верхняя крышка бомбы соединена с манометром и сборником газообразной фазы. Т-ра измеряется термопарой, введенной внутрь бомбы. Состояние фазового равновесия определяется анализом последовательно взятых проб. Прибор использовался для высокоагрессивных в-в при 100—600° и давл. ~1400 *атм*. Л. Жулебин

34826. **Приспособление для промывки фотографических пленок. Маннинг, Филлипс** (Photographic film washer. **Manning** David C., **Phillips** W. O.), Spectrochim. acta, 1956, **8**, № 1, 54—55 (англ.)

Стеклянное приспособление для промывки 35-*мм* пленки в проточной воде. Н. Москвитин

34827. **Электронное устройство для измерения двух пиков тока на осциллографических полярограммах при неблагоприятном соотношении высот пиков. Фаверо, Дольчетта** (Dispositivo elettronico per la misura di polarogrammi oscillografici presentanti due picchi di corrente in rapporto sfavorevole di altezza. **Favero** Paolo, **Dolcetta** Mario), Ricerca scient., 1955, **25**, № 5, 1121—1124 (итал.; рез. франц., англ., нем.)

Описана электронная схема, дающая возможность отдельно наблюдать с различной степенью усиления осциллографич. пики при полярографировании р-ра двух восстанавливающихся в-в. В схеме использован электронный коммутатор, позволяющий прилагать к электролитич. ячейке пульсирующее напряжение частотой 5—10 *гц* сложной (прямоугольной с наложением треугольной) формы. Прибор особенно удобен для изучения быстрых хим. р-ций в р-ре с периодом полупревращения порядка 40 сек. при неблагоприятном соотношении высот пиков и близких потенциалах пиков (напр. при изучении кинетики взаимодействия аммиака с пировиноградной к-той). С. Майрановский

34828. **Метод записи полярограмм переменного тока на обычном полярографе постоянного тока. Миллер** (A method of recording a-c. polarograms on a conventional d-c. polarograph. **Miller** D. M.), Canad. J. Chem., 1956, **34**, № 7, 942—947 (англ.)

Проведено сравнение полярограмм постоянного и переменного тока, полученных на одном объекте. Установлено, что полярограммы обладают большой избирательностью и не требуют освобождения исследуемого р-ра от $O_2$. Приведена схема переделки полярографа постоянного тока в полярограф переменного тока. Переход от записи постоянного тока на переменный осуществляется простым переключением. И. Зенков

34829. **Полярографические электролизеры для малых объемов исследуемого раствора. Иорданов Н.**, Докл. Болгар. АН, 1956, 9, № 2, 17-18 (русс.; рез. нем.)

Предложены два полярографич. электролизера (объемом исследуемого р-ра 1—4, 0,1—0,4 *мл*), которые дают возможность устанавливать постоянную т-ру р-ров и продувать их нейтр. газом. И. Зенков

34830. **Вращающийся капельный ртутный электрод. Новый электрод для полярографии. Танака** (回轉滴下水銀電極. ポーラログラフィーの爲の新しい電極. 田中信行), 化學の領域, Кагаку-но рёики, J. Japan. Chem., 1956, 10, № 9, 64—66 (япон.)

34831. **Техника измерения и регулирования pH. Дунгс** (Meß- und regeltechnische Eigenschaften von pH-Wert-Fühlern. **Dungs** H.-H.), Chem.-Ingr-Techn., 1956, 28, № 10, 656—660 (нем.; рез. англ., франц.)

Обзор. Библ. 44 назв. И. Зенков

34832. **Измерение электрического сопротивления порошкообразной окиси свинца. Шустер** (Messung des elektrischen Widerstandes von pulverförmigen Bleioxyden. **Schuster** H. J.), Chem.-Ingr-Techn., 1956, **28**, № 10, 654—655 (нем.; рез. англ., франц.)

Описан прибор для измерения электрич. сопротивления порошкообразных в-в, состоящий в основном из стального цилиндра, одетого на стакан из органич. стекла. Исследованы различные окиси свинца. Полученные результаты позволяют сделать вывод о взаимной электрохим. р-ции между окислами свинца в красках и железной подложкой. Резюме автора

34833. **Непрерывная регистрация оптической плотности в жидких фракциях, вытекающих из хроматографической колонки. Шёквист, Рюберг, Свенссон** (Continuous registration of optical density in column chromatography effluents. **Sjöquist** John, **Ryberg** Carl-Hgon, **Svensson** Runo), Kgl. fysiogr. sällskap. Lund förhandl., 1956, **26**, № 13, 1—10 (англ.)

В описываемом приборе для регистрации УФ-поглощения источником света служит Hg-лампа, из спектра которой выделяется монохроматич. пучок, который модулируется частотой 800 *гц*, проходит через абсорбционную кювету и регистрируется фотоэлементом. Сигналы фотоэлемента усиливаются и записываются самописцем. Абсорбционная кювета изготовляется из пирексовой трубки диам. 8 *мм* с окошками из плавленого кварца. Вытекающие из колонки фракции с равномерной скоростью подаются в абсорбционную кювету. Электронная схема позволяет получать линейность отсчета в пределах 20—100% пропускания. Смещение нулевой линии записи за 24 часа работы составляет ±1%. В. Лыгин

34834. **Применение больших объемов для нанесения малых пятен на бумажные полосы для хроматографии. Гюлик** (Application of large volumes in small spots on paper chromatogram strips. **Gulik** W. J., **van**), Nature, 1956, **178**, № 4540, 994 (англ.)

Описан стеклянный аппарат для обдувания интенсивным током нагретого воздуха места нанесения капли р-ра с обеих сторон бумажной полоски для хроматографии. Таким путем достигается быстрое испарение р-рителя и предотвращается растекание р-ра по бумаге, благодаря чему в маленьком пятне может быть сконцентрировано значительное кол-во в-ва из сильно разб. р-ров. В. Анохин

43835. **Новая модель фракционного приемника. Хольштейн, Каземир** (Een nieuw model fractieverzamelaar. **Hollstein** U., **Cazemier** B.), Chem. weekbl., 1956, **52**, № 48, 853 (голл.)

34836. **Критическое изучение частотного метода гранулометрического анализа. Бертуа** (Étude critique de la méthode d'analyse granulométrique basée sur la fréquence numérique. **Berthois** L.), Bull. Soc. scient. Bretagne Sci. math., phys. et natur., 1954, **29**, № 1—4, 105—110 (франц.)

34837. **Аппарат для количественной гидрогенизации 0,001—0,5 *мэкв* вещества. Саутуэрт** (Apparatus for quantitative hudrogenation of 1 to 500 meq. of material. **Southworth Burnett** C.), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 10, 1611—1613 (англ.)

Разработаны большая и малая емкости для гидрогенизации 0,001—0,5 *мэкв* в-ва в описанной ранее аппаратуре (Buck J. S., Jenkins S. S., J. Amer. Chem. Soc., 1929, **51**, 2163). Новый гидрогенизатор занимает промежуточное место между аналитич. и препаративными приборами. Катализатор помещался на дно емкости, а гидрогенизируемое в-во в боковой отросток. Приведен график калибровки прибора и таблицы

ошибок. Точность результатов ±4%. Продолжительность гидрогенизации 15—60 мин. А. Лошманов

34838. **Метод микрозонной плавки для очистки органических веществ. Хессе, Шильдкнехт** (Mikro-Zonenschmelzverfahren zur Reinigung organischer Substanzen. Hesse G., Schildknecht H.), Angew. Chem., 1956, 68, № 20, 641—643 (нем.; рез. англ., франц.)

Описан трехступенный аппарат для очистки органич. в-в, состоящий из 4 холодильников с миниатюрными электрич. печами между ними. Очищаемое в-во (2—50 *мг*) помещается в тонкостенную стеклянную лодочку длиной 30 *см*, диам. 2 *мм*, которая опускается при помоши часового механизма со скоростью 3 *мм/час* или 3 *см/час* по общей внутренней трубе холодильников. Ширина расплавленной зоны регулируется изменением расстояния между холодильниками, тока электропечек или т-ры охлаждающей жидкости. Работа аппарата проверена на очистке $C_{16}H_{33}OH$ и $C_{18}H_{31}OH$. Чистота в-ва контролировалась по т-ре плавления. А. Лошмапов

34839. **Измерение карбонильных и ненасыщенных радикалков при помощи улучшенного аппарата для микрогидрирования. Хасиан, Мията** (改良ミクロ水素添加裝置によるカルボニル基および不飽和基の測定. 星合和夫，宮田次郎)，工業化學雜誌、Korë karaku дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1955, 58, 369—372 (япон.)

Описан аппарат для измерения объема водорода, абсорбируемого в процессе каталитич. гидрогенизации. Аппарат состоит из реакционного сосуда, газовой бюретки, держателя ампулы с исследуемым в-вом и магнитной мешалки. Гидрогенизация 0,10—0,15 *г* дипропилкетона или бутанола в присутствии никелевого катализатора показала точность ±1,5%.

Chem. Abstrs, 1955, 13697e. Katsuya Inouye

34840. **Об обнаружении атмосферных частиц, содержащих хлориды. Феделе** (Sulla rivelazione delle particelle atmosferiche contenenti cloruri. Fedele Diego), Riv. meteorol. aeronaut., 1956, 16, № 1, 31—33 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Кратко сообщается об усовершенствовании методики обнаружения атмосферных частиц, содержащих хлориды, невидимых в обычный микроскоп и дающих кольца Лизеганга с $AgNO_3$ в желатине. Применение разб. (1 : 1000, 1 : 5000) р-ров $AgNO_3$ с последующим проявлением образующихся колец непосредственно или после усиления р-ром $AgNO_3$ значительно повышает чувствительность метода. В. Щекин

34841. **Универсальный электродный держатель к стилоскопу Хильгера. Ландис, Пелрайн** (A versatile electrode holder for use with the Hilger steeloscope. Landis F. P., Pelrine J. R.), Appl. Spectroscopy, 1956, 10, № 3, 161—162 (англ.)

Держатель состоит из площадки для установки образца и зажима для контрэлектрода. Площадка укреплена на диске над зажимом контрэлектрода таким образом, что при установке на площадку какой-либо детали аналитич. промежуток находится под образцом. Вращение диска вокруг отверстия вместе с укрепленной на нем площадкой позволяет анализировать детали любой формы и размера, вплотную придвинув всю установку к образцу таким образом, чтобы плоскость площадки совпадала с плоскостью поверхности анализируемого участка детали. Б. Львов

34842. **Техника исследования влияния добавок на спектр пламени. Дикки, Копчинский, Белл** (Technique for studying the effect of an additive on a flame spectrum. Dickey Fred P., Kopczynski Stanley, Bell Graham), J. Chem. Phys., 1956, 25, № 1, 180—181 (англ.)

С целью изучения влияния добавок (Д) на ИК-спектры пламен разработан метод, позволяющий выделить полосы испускания, связанные с Д. Для этого с помощью спец. игольчатого вентиля подача Д в пламя производится периодически (13 раз в 1 сек.). На эту же частоту настраивается усилитель спектрофотометра; в результате в спектре регистрируются практически только связанные с Д полосы. Эффективность метода иллюстрируется на примере спектра пламени смеси CO с воздухом с добавкой $SF_6$. М. Буланин

34843. **Лампа с парами Na в качестве источника возбуждения комбинационного спектра для изучения окрашенных соединений. Кинг, Липпинкотт** (Sodium vapor lamp Raman excitation source for the study of colored compounds. King Frank T., Lippincott E. R.), J. Opt. Soc. America, 1956, 46, № 8, 661—662 (англ.)

34844. **Устройство и принцип действия фотоколориметра. Чжан Ю-шан** （關於光電比色計的構造和原理. 張友尙）， 化學通報， Хуасюэ тунбао, 1956, № 11, 8—13 (кит.)

Обзор. Библ. 9 назв. А. Сарахов

34845. **Фотометрия и ее применение в лабораторной практике. Милойкович** (Fotometija i njena primena u pogonskim laboratorijama. Milojković Aleksandar), Tehnika, 1956, 11, № 11, 1696—1700 (сербо-хорв.; рез. нем.)

34846. **Амперометрический прибор для количественного определения кислорода, растворенного в морских водах. Армстронг, Хемстра, Кинчло** (Amperometric instrument for quantitative determination of oxygen dissolved in oil-field brines. Armstrong F. E., Heemstra R. J., Kincheloe G. W.), Analyt. Chem., 1955, 27, № 8, 1296—1300 (англ.)

Подробно описан усовершенствованный амперометрич. прибор (Marst G. A., Analyt. Chem. 1951, 23, 1427) для быстрого колич. определения $O_2$, растворенного в морских водах нефтяных месторождений. Прибор дает воспроизводимые результаты с точностью до 5%. И. Зенков

34847. **Усовершенствованный прибор для отбора проб воды, содержащей растворенный кислород. Хаулихан, Фарина** (Improved sampling apparatus for water containing dissolved oxygen. Houlihan J. E., Farina P. E. L.), Analyts, 1956, 81, № 963, 377—379 (англ.)

Описан усовершенствованный прибор для одновременного отбора двух идентичных проб речной воды без нарушения равновесия растворенного в воде $O_2$. Прибор состоит из круглого металлич. сосуда емк. ~5 *мл*, герметически закрываемого крышкой, снабженной 3 отверстиями с вставленными в них трубками. 2 из этих трубок стеклянные, направлены внутрь сосуда и доходят до дна склянок емк. 0,5 *л*, находящихся в сосуде. Через эти трубки в склянки поступает речная вода, заполняет их, переливается через край и заполняет сосуд, вытесняя воздух на поверхность реки через 3-ю, направленную вверх резиновую трубку, снабженную клапаном, преграждающим возвращение воды обратно в сосуд. На расстоянии ~2 *м* от сосуда в 3-ю трубку вставляют короткий (50—75 *мм*) кусок стеклянной трубки, что позволяет следить за заполнением склянок и сосуда водой. Прибор такого устройства допускает отбор проб воды, весьма мало отличающихся между собой (в среднем ⩽0,012 *мг/л*) по кол-ву растворенного $O_2$; прибор пригоден также и для отбора проб воды, содержащей растворенный $H_2S$. А. Горюнов

34848. **Новая автоматическая пипетка для аналитических работ. Зимний** (Neue automatische Pipette für die analytische Praxis. Zymny E.), Z. Zuckerind., 1956, 6, № 7, 366—367 (нем.)

С помощью сжатого воздуха от ручного меха жидкость из склянки передавливается в мерный объем. По достижении нужного уровня поплавковый клапан перекрывает дальнейшее поступление жидкости и сжатым воздухом открывается выходной клапан; отмеренная жидкость выдавливается из пипетки. Полностью закрытая конструкция предохраняет отмеряемые жидкости от разбавления и выкристаллизовывания. Точность отмеривания 0,1 *мл*.

А. Лошманов

34849. **Светорассеивающая ячейка к центрифуге для ультраочистки жидкостей. Дандлайкер, Краут** (A centrifugal light scattering cell for the ultraclarification of liquids. Dandliker W. B., Kraut J.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 11, 2380—2384 (англ.)

Видоизменена конструкция ранее описанной ячейки к центрифуге (Zimm B. K., J. Chem. Phys., 1948, 16, 1099). Ячейка изготовлена из пирексового стекла (трубка диам. 8 *мм*) и имеет форму волчка с перетяжкой посредине. Исследуемая жидкость объемом 6 *мл* заполняет нижнюю часть ячейки до перетяжки. После центрифугирования ячейка помещается в стеклянный сосуд диам. 70 *мм*, наполненный 75%-ной смесью глицерина в воде. Пучок света (λ 4358 А) направляется на ячейку и затем улавливается рожком Вуда. Интенсивность рассеянного света измеряется при помощи фотометра. Эффективность ячейки исследовалась на р-ре NaCl и на изоионном р-ре альбумина и NaCl в воде. После 2-часового центрифугирования рассеяние света р-ра стало всего на 6% больше, чем в чистой воде. Приведены кривые рассеяния света для разных режимов центрифугирования.

А. Бабад-Захряпин

34850. **Усовершенствованный метод очистки ртути. Фускилло** (Improved method for cleaning mercury. Fuschillo N.), Rev. Scient. Instrum., 1956, 27, № 6, 410—411 (англ.)

Описано устройство для очистки ртути одновременно несколькими хим. методами. Нерастворимые примеси отделяются пропусканием ртути через узкий кран делительной воронки. На выходное отверстие делительной воронки, опущенной в сосуд с 10—20%-ной $HNO_3$, одета закрытая с одного конца резиновая трубка с многочисленными проколами. Благодаря этому ртуть проходит в сосуд в виде мелких брызг. Одновременно через $HNO_3$ с помощью водяного насоса просасывается очищ. от пыли воздух. Промывка ртути водой осуществляется в том же сосуде. За 4 часа описанная установка позволяет очистить 500 *мл* ртути.

А. Абрамович

34851. **Перегонный аппарат с проволочной насадкой. Детали конструкции и характеристики. Перри, Кокс** (The brush still. Construction details and performance data. Perry Edmond S., Cox Dean S.), Industr. and Engng Chem., 1956, 48, № 9, Part 1, 1473—1478 (англ.)

Описан перегонный аппарат для разгонки высококипящих жидкостей в вакууме, состоящий из сосуда для кипячения, фракционирующей колонны, внутри которой вращается проволочная щетка (в виде «ерша»). При диаметре щетки 90 и высоте 275 *мм* эффективность колонны равна 9 теоретич. тарелкам для скорости кипения жидкости 50 *мл/час* и 7 теоретич. тарелкам для скорости 700 *мл/час*. Наилучшие результаты дает ерш в форме спирали, касающийся стенок колонны. На опытах со смесью ди-*н*-октилфталата и ди-2-этилгексилсебацината исследована зависимость разделительной способности от формы ерша, мощности нагревательного устройства и характера охлаждения (водяное или воздушное).

Б. Анваер

34852. **Перегонный аппарат с проволочной насадкой. Перегонка органических веществ высокого молекулярного веса. Перри** (The brush still. Distillations of high molecular weight organics. Perry Edmond S.), Industr. and Engng Chem., 1956, 48, № 9, Part 1, 1479—1482 (англ.)

Посредством аппарата (см. пред. реф.) с нагревателем мощностью 500 *вт* и воздушным охлаждением произведена разгонка (в скобках давление в *мм* рт. ст.) масел: таллового (5 μ), кедрового (5 *мм*), мятного (6 *мм*), ионона (2 *мм*), цитраля (200 μ), двух образцов полиэтиленгликоля (1 μ).

Б. Анваер

34853. **Маностат и приемник для вакуумной разгонки на колонках. Розенгарт М. И., Либерман А. Л., Дубинин Д. М.**, Ж. аналит. химии, 1956, 11, № 3, 351—354 (рез. англ.)

Приведено описание маностата и приемника для аналитич. разгонок на ректификационных колонках и техники работы с ними. Маностат является автоматич. Hg-затвором. В зависимости от перепада давления между системой и вакуумным насосом ртуть опускается или поднимается, открывая или соответственно закрывая пористую пластинку, через которую производится откачка системы. Наиболее пригодной для этой цели является плосковыпуклая пористая пластинка от фильтра № 2. Стеклянный приемник позволяет производить неогранич. кол-во отборов проб без изменения давления в системе.

И. Лыгина

34854. **Конструкция электронного реле времени для дистилляционной колонны. Арно, Дуйе** (Construction d'un timer électronique pour colonne à distiller (Note de laboratoire). Arnaud Paul, Douillet Albert), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 10, 1372—1373 (франц.)

Описано электронное реле для управления электромагнитными головками дистилляционных колонн. Реле позволяет устанавливать интервал времени между двумя последовательными отборами проб от 2,5 мин. до 1 часа и интервал открытия 0,5—3 сек. с точностью ~ 3%. Приведена полная электрич. схема прибора с данными деталей.

В. Дианов-Клоков

34855. **Приспособление для взбалтывания при выпаривании под вакуумом. Уотт** (A mechanical swirling device for vacuum evaporation. Watt P. R.), Vacuum, 1954 (1956), 4, № 1, 58—59 (англ.; рез. франц.)

Описана конструкция устройства для взбалтывания лабор. колб. Вертикальный вал, установленный в двух подшипниках, вращается от мотора через редуктор. На нижнем конце вала имеется кривошип, передающий движение соединенному с ним горизонтальному стержню, на котором укреплены стандартные зажимы для колб. Установка рассчитана на одновременное обслуживание 4—6 колб. Мощность мотора 35 *вт*. Изменяя передаточное число редуктора, можно получать амплитуды качаний колб 3—5 *мм*.

Б. Сумм

34856. **Лабораторный насос Вёстхофа для газовых смесей.—** (Pompe mélangeuse Wösthoff pour gaz. Pour usage laboratoires et mesures.—), Chim. analyt., 1956, 38, № 5, 191—192 (франц.)

Лабораторный поршневой насос для регулируемой раздельной подачи двух компонентов газовой смеси, снабженный коробкой скоростей и электроприводом. Цилиндры насоса погружены в масляную ванну. Непрерывность газового потока обеспечивается большим числом ходов поршня (140 в 1 мин.). Точность соотношения компонентов порядка 0,05%. Исходные газы подаются в насос под рабочим давлением. На выходе избыточное давление ⩽ 9,5 *атм*. Производительность насоса ~ 20—70 *л/час* смеси.

В. Щекин

34857. **Лабораторный поршневой циркуляционный насос. Затеев Б. Г.**, Завод. лаборатория, 1956, 22, № 7, 875

Описан простой металлич. насос для создания циркуляции газа в замкнутой системе.

С. Крашенинников

**34858. Простая мешалка для работы с пробирками. Лагерстедт** (A simple stirring device for test tube work. Lagerstedt S.), Experientia, 1956, **12**, № 5, 194 (англ.; рез. нем.)

**34859. Об усовершенствовании экстрактора Сокслета. Шварц** (Über eine Verbesserung der Soxhlet-Extraktionsapparatur. Schwarz K.), Z. Lebensmittel-Untersuch. und Forsch., 1956, **104**, № 4, 275—278 (нем.)

Приведены подкрепленные экспериментами возражения на критику усовершенствованного автором экстрактора Сокслета, описанного ранее (РЖХим, 1956, 7258). Л. Хилькевич

**34860. Новый тип непрерывно действующего экстрактора для жидкостей. Кьярло, Бальдини** (Un nuovo tipo di estrattore continuo per liquidi. Chiarlo B., Baldini L.), Farmaco. Ed. prat., 1956, **11**, № 9, 516—521 (итал.)

Описание новых моделей экстрактора и аппарата Киппа. В. Щекин

**34861. Измерение колебаний уровня жидкости. Давиденко И. А., Пироцкий П. П.**, Измерит. техника, 1956, № 5, 75—76

Измерение колебаний уровня электропроводных жидкостей производилось датчиком, состоящим из закрепленных в изоляционной колодке ряда стальных электродов разной длины, подключенных параллельно к одному полюсу батарей; другой полюс через шлейф осциллографа соединен с корпусом сосуда. Н. Москвитин

**34862. Измерение влажности газа посредством гигрометрических сопротивлений. Кулон, Герар** (Mesure de l'état hygrométrique des qaz au moyen de résistances hygrométriques. Coulon Jean, Gayrard Georges), C. r. Acad. sci., 1956, **243**, № 6, 573—575 (франц.)

Предложен метод изготовления гигрометрич. сопротивлений путем нанесения на пластинки р-ра LiCl (LiBr, LiJ) с последующим фиксированием частиц соли в порах отшлифованной поверхности путем нагревания в электропечи. При измерении влажности водяной пар из исследуемого газа растворяет соль, образуя росу, и сопротивление поверхности меняется. Во избежание электролиза необходимо применять переменный ток. Влиянием т-ры в пределах 30° можно пренебречь; для более широкой области т-р производится автоматич. корректировка. Сопротивление калибруется по психрометру. Минимум на графике зависимости сопротивления от относительной влажности соответствует появлению росы; при изменении т-ры получают семейство кривых. При другом методе в активную массу вводится медный проводник, через который проходит ток постоянного напряжения. Сила тока зависит от влажности воздуха и конц-ии соли. Т-ра точки росы характеризует влажность воздуха. В. Анваер

**34863. Графическое определение толщины тонких слоев, измеряемых интерферометрическим методом. Лукеш** (Grafické stanovení tlouštěk tenkých vrstev měřených interferometrickou metodou. Lukeš František), Českosl. časop. fys., 1956, **6**, № 5, 542—547 (чеш.)

**34864. Измерение интервалов времени от одной секунды до одной микросекунды. Бонаноми** (Mesures d'intervalles de temps de l'ordre de la seconde à la microseconde. Bonanomi Jacques), Suisse horlog., 1956, **71**, № 1, 12—14 (франц.)

Краткое описание принципов измерения интервалов времени $1—1 \cdot 10^{-6}$ сек. с помощью катодного осциллографа, электронного хронометра, представляющего собой комбинацию кварцевого генератора с частотой $10^5—10^6$ *гц*, электронного счетчика на те же частоты и электронного реле, соединяющего и отключающего генератор от счетчика при получении начального и конечного импульсов времени от внешнего источника. Показание счетчика дает величину измеряемого интервала в единицах, соответствующих частоте генератора. В. Щекин

**34865. Методы термостатирования и апаратура, применяемая в измерениях. Соломон, Космицэ** (Metode şi aparate de termostatare folosite în măsurări. Solomon Max., Cosmiţă Fl.), Metrol. apl., 1956, **3**, № 7, 28—33 (рум.)

Краткая теория термостатов и описание нескольких наиболее распространенных типов термостатов. Резюме авторов

**34866. Испарение из электрической дуги в вакууме. Холланд** (Evaporation from an electric arc in vacuum. Holland L.), Nature, 1956, **178**, № 4528, 328 (англ.)

Краткий обзор. Библ. 5 назв. Л. Абрамович

**34867. Пропитанный тефлон в качестве уплотнителя при давлениях до 9000** ***кг/см²***. **Боуман, Кросс, Джонсон, Хилл, Айвс** (Impregnated teflon as a packing material at 150 000 pounds per square inch. Bowman H. A., Cross J. L., Johnson D. P., Hill J. D., Ives J. S.), Rev. Scient. Instrum., 1956, **27**, № 7, 550 (англ.)

Тефлон пропитывается 5%-ным дисульфидом молибдена. Форма уплотнений описана ранее (Bridgman P. W. The Physics of High Pressure. London, Bell G. and Sons, 1949, pp. 34, 39). А. Бабад-Захряпин

**34868. Приспособление для нагрева лабораторной аппаратуры инфракрасными лучами. Спиреску, Разидаску** (Dispozitiv de incălzire a aparatajului de laborator cu radiaţii infraroşii. Spirescu Georgeta, Razidescu St.), Rev. chim., 1956, **7**, № 9, 550—552 (рум.; рез. русс., нем.)

Описана воздушная баня с радиационным ИК-нагревателем. Максим. т-ра 250°. А. Сарахов

**34869. Регулируемая подставка. Мак-Нивен** (Adjustable support stand. McNiven Neal L.), Chemist-Analyst, 1956, **45**, № 2, 52—53 (англ.)

**34870 П. Полярографический автоматический анализатор. Новак** (Polarografický automatický analysátor. Novák Jiří). Чехосл. пат. 83582, 1.04.55

Сконструирован прибор для непрерывного измерения конц-ии полярографически активных в-в в потоке. В отличие от обычных полярографич. устройств оба электрода описываемого прибора — ртутные капельные, что в значительной степени устраняет поляризацию при электролизе исследуемой жидкости. Для полной деполяризации необходимо, чтобы жидкость содержала соответствующий деполяризатор. Сила тока, отсчитываемая по гальванометру и записываемая автоматически, пропорциональна конц-ии исследуемого в-ва. В. Свиридов

---

**См. также:** Электролизер с угольной перегородкой 33422. Установка для измерения скоростей быстрых газовых реакций 33955. Адгезиометр с вращающейся пластинкой 34074. Автоматический записывающий калориметр 34084. Самозаписывающая установка 34089. Установка для автоматического дифференциального потенциометрического титрования 34659. Приборы для кулонометрического титрования 34663—34668. Прибор Бекмана для спектрофотометрич. титровании 34674. Аппарат для хемилюминесцентного анализа 34675. Прибор для улавливания газов и паров 34679. Двухлучевой пламенный фотометр 34680. Приборы для определения гидридов бора 34718. Аппарат для определения кислорода 34729. Установка для комбинированного анализа 34739. Новые приборы для лаборатории 35084.

# ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

## ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

Редакторы *В. И. Елинек, В. Д. Матвеев, Н. А. Ширяева*

34871. **Развитие французской химической промышленности (1954—1955). Годард** (L'évolution de l'industrie chimique française (1954—1955). Godard Pierre), Chem. Rundschau, 1956, **9**, № 22, 496—498 (франц.)

34872. **Проблемы развития химической промышленности Западной Германии. Георги, Ланге** (Probleme der Entwicklung der chemischen Industrie Westdeutschlands. Georgi Edelgard, Lange Hasso), Wiss. Z. Techn. Hochschule Dresden, 1955—56, **5**, № 4, 637—654 (нем.)

34873. **Использование атомной энергии в химической промышленности. Рейс** (Applications de l'énergie nucléaire à l'industrie chemique. Reis T.), Techn. et applic. pétrole, 1956, **11**, № 122, 4368—4374 (франц.)

Обзор. Библ. 17 назв. Ю. Михайленко

34874. **Применение атомной энергии в химической промышленности. Ван Чжэнь** (原子能在化學工業方面的應用・王箴), 化學世界, Хунсюэ шицзе, 1955, № 5, 194—198 (кит.)

34875. **Значение производства углекислого газа в промышленности. Лумнику** (Rëndësitë e prodbimit të gazit karbonik dbe industrializimie të tij. Lumniku Sulejman), Teknika, 1955, **2**, № 1, 11 (алб.)

34876. **Значение редких металлов в современной технике. Шрейтер** (Die Bedeutung der seltenen Metalle in der neuzeitlichen Technik. Schreiter Willy), Neue Hütte, 1956, **1**, № 7, 381—389 (нем.; рез. англ., франц., русс.)

34877. **План исследований и инспектирования на заводах химической промышленности. Гильберг** (A test and inspection program in the chemical industry. Gilbert Allan W.), Nondestruct. Testing, 1955, **13**, № 4, 17—20 (англ.)

Обсуждаются план и результаты инспектирования и исследований на з-де органич. синтеза.

Л. Херсонская

## ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ ЯДЕРНОЙ ТЕХНИКИ

Редакторы *В. И. Елинек, В. Д. Матвеев, Н. А. Ширяева*

34878. **Будущее химической технологии в ядерной технике. Мак-Колло** (The chemical engineers' nuclear future. McCollough C. Rogers), Chem. Engng Progr., 1956, 52, № 4, 154—156 (англ.)

Обзор типов реакторов. Указано, что при наличии конструктивных материалов т-ру будущих реакторов можно повысить до 1650—2200°, что будет непосредственно использовано для проведения энергоемких процессов, напр. в металлургии. В. Шацкий

34879. **Основы технологии натриево-графитового реактора. Сиджел С., Картер Р., Бауман Ф., Хейворд Б.** В кн: Атомная энергетика (Докл. ин. ученых на междунар. конференции по мирному использованию атом. энергии). М., Госэнергоиздат, 1956, 182—207

Рассмотрены технологич. проблемы работы натриево-графитового реактора (НГР). При рабочей т-ре НГР (540°) Na не вызывает коррозии графита (Г), однако некоторые физ. явления заставляют защищать Г от жидкого Na Zr-оболочкой. Влияние облучения на свойства Г ничтожно мало. Из газов, выделяющихся из Г при работе НГР, $O_2$ и $H_2$ не влияют на механич. свойства Zr-оболочки при рабочей т-ре; действие $N_2$, CO и $CO_2$ на Zr изучается. Na не корродирует Zr и нержавеющую сталь (НС), если кол-во примесей в жидком Na мало, что достигается применением холодных ловушек и «геттеров». Прочность Zr и НС при нормальной т-ре НГР достаточна. Тепловыделяющие элементы (ТЭ) состоят из коротких металлич. цилиндров (из U или сплава U с Th, содержащим несколько % $U^{235}$), заключенных в оболочку из НС. Кольцевой зазор между металлом и оболочкой заполнен сплавом Na с K. Устойчивость ТЭ при циклич. изменениях т-ры и действии облучения повышают, применяя сплавы U или термообработку. Взаимодействие U с НС может ограничить максим. т-ру теплоносителя. В. Шацкий

34880. **Обзор способов получения тяжелой воды. Бенедикт** (Survey of heavy-water production processes. Benedict Manson), Progr. Nuclear Energy, 1956, Ser. 4, **1**, 3—56 (англ.)

Обзор промышленных способов получения дейтерия и тяжелой воды. Описаны детально три основных экономически эффективных метода — дистилляция, электролиз воды и процесс хим. обмена. Приведены история, основные принципы, физ.-хим. параметры и экономика каждого из методов. Подробно описаны з-д в Trail, его схема, оборудование и экономика. Библ. 21 назв. Л. Херсонская

34881. **Производство чистой окиси бериллия. Хаттер, Пингард** (The production of pure beryllium oxide. Hutter J. C., Pingard L.), Progr. Nuclear Energy, 1956, Ser. 4, **1**, 115—121 (англ.)

Приведен краткий обзор промышленных путей получения технич. BeO из берилла; обсуждаются методы очистки технич. продукта, обеспечивающие возможность применения BeO в ядерных реакторах: дистилляция $BeCl_2$, экстракция хлороформом $[(CH_3CO_2)_2Be]_3BeO$, перекристаллизация солей Be. Описан также способ очистки $Be(OH)_2$, применяемый в промышленном масштабе во Франции и позволяющий получать 99,95%-ную BeO с содержанием $B < 0{,}00003\%$. Дан перечень материалов для изготовления промышленной аппаратуры, применение которых сводит до минимума загрязнение продукта. Даны методика спектрографич. определения примесей, обеспечивающие контроль всех стадий технологич. процесса. Библ. 21 назв. Л. Херсонская

34882. **Технология производства изделий из чистой окиси бериллия для ядерных реакторов. Мейерсон** (Technology of manufacturing items of pure beryllium oxide for use in nuclear reactors. Meyerson G. A.), Progr. Nuclear Energy, 1956, Ser, 4, **1**, 131—132 (англ.)

Описаны применяемые в СССР промышленные методы очистки BeO путем дистилляции $BeOBe_3(CH_3COO)_6$, при 360—400°, который затем разлагают при 600—700° с образованием тонкого порошка BeO высокой чистоты. Приведены детали технологии спекания и горячего прессования (в том числе и под вакуумом) керамич. изделий очень высокой чистоты.

Л. Херсонская

34883. **Спекание окиси бериллия. Кайа, Поинтуд** (The sintering of beryllium oxide. Caillat R., Pointud R.), Progr. Nuclear Energy, 1956, Ser. 4, **1**, 122—130 (англ.)

Изучены закономерности процесса спекания бри-

кетов BeO. Ввиду высокой токсичности соединений Be в большинстве опытов BeO заменялась $Al_2O_3$. Для такого материала получены данные о влиянии т-ры, давления и продолжительности спекания на плотность, пористость и кристаллич. структуру брикетов. На основании этих результатов подобраны оптимальные условия горячего прессования для получения брикетов BeO высокой плотности (2,90) и правильных размеров (100 × 100 × 50 *мм* с допуском 0,1 *мм* на сторону). Проверочные опыты на BeO подтвердили правильность выбранных условий. Библ. 6 назв.
Л. Херсонская

34884. **Производство во Франции графита для реакторов. Лежандр, Монде, Аррагон, Корнюо, Герон, Херинг** (Production of nuclear graphite in France. Legendre P., Mondet L., Arragon Ph., Cornuault P., Gueron J., Hering H.), Progr. Nuclear Energy, 1956, Ser. 4, **1**, 108—111 (англ.)

Описаны способы получения графита для реакторов во Франции. Приведены данные о чистоте продукта, а также его физ. и механич. свойства. Л. Херсонская

34885. **Получение и свойства графита для реакторов. Керри, Хамистер, Мак-Ферсон** (The production and properties of graphite for reactors. Currie L. M., Hamister V. C., MacPherson H. G.), Progr. Nuclear Energy, 1956, Ser. 4, **1**, 65—107 (англ.)

Описан способ изготовления графита из нефтяного кокса — основного сырья, применяемого в США. Указаны другие сырьевые материалы и выделены наиболее важные из них. Подробно рассмотрено влияние свойств исходного сырья и условий его переработки на качество готового продукта. Приведены данные о составе и свойствах нефтяного кокса, а также физ.-хим. и механич. свойства различных типов товарного графита. Библ. 70 назв. Л. Херсонская

34886. **Беспористый графит. Мадер** (Nepropustný grafit. Mader Richard), Chem. průmysl, 1955, **5**, № 2, 67—71 (чеш.)

Описаны физ. и хим. свойства и способы получения беспористого графита (БГ) из пористого угля или графита пропиткой их различными смолами (фурфуроловой, фенольной), а также воском «нибрен» (хлорированным дифенилом). БГ, изготавливаемые в ГДР («Игурит S» и «Игурит AS»), устойчивы к воздействию к-т, щелочей и органич. р-рителей и выдерживают кратковременный нагрев до 1000°. Резкие колебания т-ры не опасны, так как коэфф. теплового расширения равен $5{,}6—6{,}5 \times 10^{-6}$. Применение БГ в хим. и металлургич. пром-сти способствует решению проблемы коррозии в процессах абсорбции, выпаривания, формовки, экстрагирования и в холодильной технике. Библ. 15 назв.
С. Яворовская

---

34887 П. **Циклический процесс производства $UCl_6$. Картер** (Cyclic processes of producing $UCl_6$. Carter James M.) [United States of America as represented by the United States Atomic Energy Commission]. Пат. США 2737439, 6.03.56

В аппарате для мол. дистилляции разлагают $UCl_5$ при 80—100° и давл. $10^{-3}—10^{-6}$ *мм* рт. ст. Образующийся при этом в кол-ве ~54% (от веса исходного материала) $UCl_6$ сублимируют и, таким образом, отделяют от побочного продукта р-ции ($UCl_4$). Тонкоизмельченный $UCl_4$ окисляют в реакторе до $UO_2Cl_2$ током сухого воздуха или $O_2$. Р-ция протекает количественно при 300—350°. $UO_2Cl_2$ шихтуют с соответствующим кол-вом $UO_3$ и хлорируют в автоклаве 150%-ным избытком $CCl_4$ с целью получения $UCl_5$. Процесс ведут, повышая постепенно т-ру от 120 до 160°. $UCl_5$ отделяют от $CCl_4$ и $COCl_2$ и вновь возвращают в цикл. В другом варианте процесса $UCl_4$, полученный при разложении $UCl_5$, размалывают и шихтуют со свежими порциями $UCl_4$. Смесь обрабатывают в реакторе сухим $Cl_2$ при 520—550°, получая вновь $UCl_5$, который разлагают на $UCl_4$ и $UCl_6$. Дополнительный $UCl_4$ рекомендуют получать по методу автора (См. РЖХим, 1955, 56103). Л. Херсонская

34888 П. **Процесс разделения с помощью катионного обмена. Хейгман, Андрюс** (Cation exchange separation process. Hagemann French T., Andrews Harry C.) [United States of America as represented by the United States Atomic Energy Commission]. Пат. США 2723901, 15.11.55

Ra, Ac, Th и продукты распада (ПР) разделяют, сорбируя их на синтетич. органич. катионите (К) из р-ра в минер. к-те ($HNO_3$) с кислотностью 0,1—3 н., затем вымывают Ra и ПР к-той 0,1—3 н. (лучше 2 н.), далее вымывают Ac к-той конц-ии > 3 н. (лучше 4 н.), при этом Th остается на К. Промежуточные фракции возвращают и рециклизируют для дальнейшего разделения. В. Шацкий

---

См. также: Получение тяжелой воды 33847

## СЕРНАЯ КИСЛОТА, СЕРА И ЕЕ СОЕДИНЕНИЯ

Редакторы *В. И. Елинек, В. Д. Матвеев, Н. А. Ширяева*

34889. **Сера и смежная промышленность. Неббия, Лаэнг** (Lo zolfo e le industrie derivate. Nebbia Giorgio, Laeng Gualtiero), Sci. e lavoro, 1956, **11**, № 6, 1—61 (итал.)

Обзор: S, серные и сульфидные руды в Мексике; главнейшие месторождения S и их разработка; история произ-ва $H_2SO_4$. Статистич. данные о произ-ве S, $H_2SO_4$ и пиритов в главнейших странах; мировые запасы S и пиритов; получение S из газов.
Г. Рабинович

34890. **Данные по сере и $H_2SO_4$. Форбат** (Sulfur, $H_2SO_4$ stack records. Forbath T. Peter), Chem. Engng, 1956, **63**, № 8, 278, 280, 282 (англ.)

Приведены статистич. данные из США за 1953—1955 гг. о добыче и произ-ве S, произ-ве $H_2SO_4$ из различного сырья и о потреблении S и $H_2SO_4$ в различных отраслях пром-сти. Г. Рабинович

34891. **Стабилизированная жидкая трехокись серы. Ройл** (Stabilised liquid sulphur trioxide. Roule A. T.), Industr. Chemist, 1956, **32**, № 380, 421—423 (англ.)

Обзор. Свойства, хранение, работа с жидкой $SO_3$. Применение $SO_3$ в жидком или парообразном виде для сульфирования органич. соединений. Библ. 11 назв. Г. Рабинович

34892. **Развитие и изучение башенного способа производства серной кислоты. Воллак** (Zur Entwicklung und Kenntnis des Schwefelsäure-Turmverfahrens. Wollak R.), Chem.-Ingr-Techn., 1956, **28**, № 11, 721—726 (нем.)

Описано развитие нитрозного и, в частности, башенного способа произ-ва $H_2SO_4$. Сообщаются неопубликованные данные о башенных установках Опля. Приведены сравнительные числовые данные выхода продукции, отнесенные к единице объема, поверхности и времени для различных аппаратов и способов. Обсуждаются процессы кислотообразования и окисления NO. Библ. 21 назв. Г. Рабинович

34893. **Получение серной кислоты методом Кашкарова. Сунгун** (Kachkaroff usulü ile sülfürik asit istihsâli. Sungun Kêmal), Demir ve çelik, 1955, **4**, № 12, 269—274 (турец.)

---

**34894 П. Способ получения высокопроцентной двуокиси серы. Йонас, Гут** (Verfahren zur Herstellung von hochprozentigem Schwefeldioxyd. Jonas Heinz, Guth Hans) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 940115, 8.03.56

Сульфид Fe, предпочтительно пирит, в псевдоожиженном состоянии обрабатывают ~ 100%-ной $SO_3$ (2—5,5 моля $SO_3$ на 1 моль $FeS_2$); р-ция экзотермич. и протекает при 400—900° в зависимости от кол-ва введенной $SO_3$ и степени окисления $FeS_2$ в $Fe_2O_3$. Образуются практически 100%-ная $SO_2$, которую можно охладить и ожижить, и смесь сульфидов и окислов Fe, которую обжигают в другой печи в псевдоожиженном состоянии известными способами. Г. Рабинович

---

**См. также:** Очистка газа от $H_2S$ 35339. Очистка сернистых минеральных масел 35455

## АЗОТНАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

Редакторы *В. И. Елинек, В. Д. Матвеев, Н. А. Ширяева*

**34895. Строительство химического завода. Лундин** (En kemisk fabrik kommer till. Lundin Nils), Tekn. tidskr., 1955, **85**, № 41, 917—919 (швед.)

Приведены данные по проектированию з-да для произ-ва $NH_3$ (выбор типа зданий и коммуникаций). К. Герцфельд

**34896. Сырье для получения аммиака. Эркулану-ди-Карвалью** (Matérias primas para fabrico de amoníaco. Herculano de Carvaliio A.), Bol. Ordem engenheiros, 1955, **4**, № 1, Memoria 71, 1—5 (порт.)

**34897. Исследование аммиачных конвертеров и расчет реакторов контактного катализа. Пинар** (Temas vasitasiyle katalize ait reaktorlerin hesabi ve amonyak konvertörlerine ait tetkikler. Pinar Husamettin), Demir ve çelik, 1956, **5**, № 4, 89—90; № 6, 135—138 (турецк.)

**34898. Висконсинский процесс. Печь с галечным теплоносителем для фиксации атмосферного азота. Эрменц** (Wisconsin process. Pebble furnace fixes atmospheric nitrogen. Ermenc E. D.), Chem. Engng Progr., 1956, **52**, № 4, 149—153 (англ.)

Описан процесс фиксации атмосферного $N_2$ при т-ре порядка 2200°, полученной при подогреве воздуха движущейся галькой и сжиганием природного газа или нефтяного топлива, а также конструкция и опыт эксплуатации печи производительностью 40 *т*/сутки (в расчете на 100%-ную $HNO_3$), работавшей ~1,5 года на з-де в Лоренсе (Канзас, США). Приведены данные о неполадках и мероприятиях для их устранения (См. также РЖХим, 1955, 764; 1956, 40094). Библ. 5 назв. Г. Рабинович

---

**34899 П. Получение закиси азота. Ивата, Морияма** (亜酸化窒素の製造法・八幡屋正，守山逸朗) [旭硝子株式會社, Асахи Гарасу Кабусики Кайся]. Японск. пат. 1225, 24.02.55 [Chem. Abstrs, 1956, **50**, № 22, 17359 (англ.)]

Р-р $Mn(NO_3)_2$ 36 ч. и $Bi(NO_3)_3$ 1 ч. в 2 н. $HNO_3$ 35 ч. обрабатывали 28%-ным $NH_4OH$ 60 ч. Осадок сушили при 100° и нагревали 2 часа при 450—500° в реакционной трубе. Затем через него пропускали при 300° смесь (1 : 9) $NH_3$ и $O_2$ со скоростью 60 *мл/мин* на 1 *г* катализатора; конверсия $NH_3$ в $N_2O$ достигала 82%. Катализатор регенерировали нагреванием при 450° в атмосфере CO в течение 4 час. Г. Рабинович

**34900 П. Способ удаления азота и (или) кислорода из водорода. Гёрриг, Валашевский** (Verfahren zum Entfernen von Stickstoff und/oder Sauerstoff aus Wasserstoff. Goerrig Dieter, Walaschewsky Engelbert) [Farbenfabriken Bayer. A.-G.]. Пат. ФРГ 946343, 2.08.56

Для очистки водорода от $N_2$ и (или) $O_2$ газ приводят в соприкосновение при повышенных т-рах со сплавом, содержащим металл, образующий нитрид, и металл, образующий гидрид. В. Шацкий

**34901 П. Производство нитрата аммония. Муна-ката, Накано, Хонда** (硝酸アンモニウムの製造法・宗像英二，中野仁，本田靜一) [旭化成工業株 會 г Асахи Касэй Когё Кабусики Кайся]. Японск. пат. 610, 3.02.55 [Chem. Abstrs, 1956, **50**, № 21, 16057 (англ.)]

При электролизе воды получают 32 моля $H_2$ и 16 молей $O_2$; 29 молей воздуха смешивают с $O_2$ и получают 45 молей смеси, к которой добавляют сначала 4,6 молей $NH_3$, пропускают через катализатор (Pt-сетку), затем добавляют 5,4 моля $NH_3$ и еще раз пропускают через катализатор и получают газы, содержащие 9,5 молей $NO_2$. При р-ции $NO_2$ с водой получается 9,5 молей 60%-ной $HNO_3$ и отходящие газы (I), содержащие 2 моля $O_2$ и 23,2 моля $N_2$. После сжигания 11,4 молей I с 32 молями $H_2$ и удаления воды получается газовая смесь (II), содержащая 10,5 молей $N_2$ и 30,2 моля $H_2$; при этой р-ции 1,8 моля $H_2$ соединяется с 0,9 моля $O_2$ и получается II с соотношением $N_2 : H_2 = 1 : 3$. При синтезе II дает 19,5 молей NH, из которых 10 молей превращают в 9,5 молей $HNO_3$, а остальные используют для нейтр-ции $HNO_3$. Р-р концентрируют и получают 9,3 моля $NH_4NO_3$. Приведена схема процесса. Г. Рабинович

---

**См. также:** Равновесие окислов азота над р-рами аммиачной селитры 33885

## СОДОВАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

Редакторы *В. И. Елинек, В. Д. Матвеев, Н. А. Ширяева*

**34902 П. Усовершенствование аммиачно-содового процесса. Ясуда, Като** (アムモニアソーダ法の改良. 安田宣義，加藤都夫) [旭硝子株式會社, Асахи Гарасу Кабусики Кайся]. Японск. пат. 6868, 23.10.54 [Chem. Abstrs, 1956, **50**, № 5, 3717 (англ.)]

Маточный р-р (I) после отделения $NH_4Cl$ нагревают в теплообменнике до 35° и подают в карбонизационную колонну (КК). $CO_2$ пропускают, поддерживая т-ру 50—58°. Нижнюю часть КК охлаждают, поддерживая т-ру выходящей из КК жидкости (II) ~ 30°. После отделения $NaHCO_3$ из II маточный р-р (III) пропускают через сопло эжектора со скоростью 15 *м/сек*. К III добавляют $NH_3$ в кол-ве 35 *кг/м*³, причем за счет теплоты растворения т-ра повышается до 55°. При теплообмене III с I т-ра III понижается до 45°, а т-ра I повышается с 25 до 35°. III подается в КК, засоренную осадком $NaHCO_3$, и обрабатывается $CO_2$ при охлаждении для растворения осадка. Затем при теплообмене III с I т-ра III понижается с 35 до 25°, а т-ра I повышается с 15 до 25°. III, имеющий т-ру 25°, обрабатывается NaCl для охлаждения до 15° и осаждения $NH_4Cl$ (см. следующий реф.). Г. Рабинович

**34903 П. Способ промывки аппаратуры для растворения осадка бикарбоната натрия. Ясуда, Араки** (重炭酸曹達洗滌裝置の洗滌方法・安田宣義，荒木令治) [旭硝子株式會社, Асахи Гарасу Кабусики Кайся]. Японск. пат. 6869, 23.10.54 [Chem. Abstrs, 1956, **50**, № 5, 3717 (англ.)]

Маточный р-р (I) после отделения $NH_4Cl$ проходит

теплообменник противотоком маточному р-ру (II) после отделения $NaHCO_3$ и добавления $NH_3$. I добавляется в карбонизационную колонну (КК), обрабатывается $CO_2$, осадок $NaHCO_3$ отделяется и получается II, содержащий (в ч.): $NH_3$ свободного 1,5, общего 5,5, Cl общего 5,5, C общего 0,95. II пропускают через высокоскоростной эжектор при подаче $NH_3$ в кол-ве 35 *кг/м³* II, причем т-ра повышается до 55°. II отдает свою теплоту и с т-рой 45° поступает в КК, загрязненную осадком $NaHCO_3$, в кол-ве 50 *м³/час* при добавлении $CO_2$ и охлаждении до 35° для растворения осадка. II после промывки осадка содержал (в ч.): $NH_3$ свободного 3,3, общего 7,3, Cl общего 5,2, C общего 1,3 (см. пред. реф). Г. Рабинович

34904 П. **Производство сульфата аммония и бикарбоната натрия. Орита, Муракоси, Исидзаки** (硫安及び重曹の製造法 · 織田健一 村越昌彦，石崎石興）[財團法人野口研究所, Дзайдан, Ходзин, Ногути, Кэнкюсё]. Японск. пат. 7470, 15.11.54 [Chem. Abstrs, 1956, 50, № 7, 5250 (англ.)]

При применении $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ (I) в качестве сырья в аммиачно-содовом процессе маточный р-р после отделения $NaHCO_3$, содержащий главным образом $(NH_4)_2SO_4$, а также $Na_2SO_4$ (1,2 моля) и $(NH_4)_2CO_3$ (1,8 *моль/л* воды), обрабатывают $CO_2$ (1 моль), $NH_3$ (4,5 моля), $Na_2SO_4$ (4,5 моля) и водой (162 *г*) и охлаждают до 18,5°, причем выделяется 4,5 моля $NaNH_4SO_4 \cdot 2H_2O$ (II). Маточный р-р от II обрабатывают $CO_2$ для осаждения $NaHCO_3$, а маточный р-р от $NaHCO_3$ возвращают на получение II. Смесь 3 молей II и 1 моля I нагревают до 60° и отфильтровывают $Na_2SO_4$. Из фильтрата при охлаждении до 20° осаждается II: маточный р-р концентрируют для получения $(NH_4)_2SO_4$. Маточный р-р от $(NH_4)_2SO_4$ смешивают с маточным р-ром от $Na_2SO_4$ для получения $Na_2SO_4$, который применяют для осаждения $(NH_4)_2SO_4$. Г. Рабинович

## МИНЕРАЛЬНЫЕ СОЛИ. ОКИСЛЫ. КИСЛОТЫ. ОСНОВАНИЯ

Редакторы *В. И. Елинек, В. Д. Матвеев, Н. А. Ширяева*

34905. **Производство перекиси водорода в Индии. Пуск в Бомбее первого завода по производству перекиси водорода.**—(Manufacture of hydrogen peroxide in India. New enterprise — first of its kind — started in Bombay.—), Indian Text. J., 1956, 66, № 791, 652—658 (англ.)

В феврале 1956 г. начал работать з-д, оснащенный современной техникой, с первоначальной мощностью 720 *т/год* (может быть увеличена до 1100 *т/год*). Описан применяемый электролитич. процесс. Получаемый продукт — 35%-ный р-р $H_2O_2$. В. Иванов

34906. **Литий и его соединения. IV. Производство соединений лития. Ремон** (Le lithium et ses composés. IV. La fabrication des composés du lithium. Bémond J.), Rev. prod. chim., 1955, 58, № 1213, 173—179 (франц.)

Описаны методы, применяемые на з-де Saint-Louis Park (Американской литиевой корпорации), для получения: $LiCO_3$, LiOH, LiCl, LiBr, Li металлич., LiH, $LiNH_2$ и сплавов $LiCO_3$ с окислами металлов, применяемых в керамич. пром-сти. Сообщение III см. РЖМет, 1956, 2646. Ю. Михайленко

34907. **Получение сернокислых солей калия, натрия и алюминия на базе химической переработки алунита. Багбанлы И. Л.**, Тр. Ин-та химии АН АзербССР, 1956, 15, 5—14 (рез. азерб.)

Порошок алунита обжигался в муфельной печи при 800° до прекращения выделения сернистых газов. Сульфаты K и Na извлекались водн. выщелачиванием обожженного алунита и последующей кристаллизацией из р-ра. При установленном оптимальном режиме обжига переход Al в р-р предотвращается: он остается вместе с $SiO_2$. Для получения $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ осадок после водн. выщелачивания обрабатывался отбросной черной $H_2SO_4$. Для освобождения р-ра $Al_2(SO_4)_3$ от смолистых примесей применялся адсорбент — отбросный активированный уголь. С. Трудов

34908. **Комбинированное использование чжецзянских квасцов и фтористых руд. Чжан Юань-цзи** (浙江礬礦和氟礦的聯合利用 · 章元濟），化學世界，Хуасюэ шицзе. 1955, № 7, 307—311 (кит.)

34909. **Цианамид кальция. Шагаш-Рокетп** (A cianamida cálcica. Chagas Roquete Manuel), Bol. Ordem engenheiros, 1955, 4, № 1, Memoria, 70, 1—4 (порт.)

Описаны способы получения и применение. Н. Ширяева

34910. **Кинетика азотирования и гранулометрический состав карбида кальция. Гольдберг Н. А., Знаменский Ю. Д.**, Докл. АН СССР, 1956, 110, № 6, 1048—1051

Карбидная шихта, содержащая 64,4% $CaC_2$, 2,61% $SiO_2$, 1,3% $R_2O_5$, 1,72% $CaCN_2$ (по азоту) и 1,33% C, просеивалась в атмосфере сухого азота. Продукты р-ции ($CaCN_2$ и C) фиксируются на реагирующей поверхности карбида. Поэтому в зависимости от условий (т-ра, давление и т. д.) процесс может протекать в диффузионной, промежуточной и кинетической областях. В диффузионной области скорость процесса определяется скоростью диффузии азота сквозь пленку продуктов р-ции. Результаты опытов при 950 и 1000° указывают на протекание процесса в диффузионной области. Добавкой в карбидную шихту тонкоизмельченных $CaF_2$ (2% от веса шихты) и технич. $CaCN_2$ (8% от веса шихты) процесс переводится в кинетич. область. Н. Ширяева

34911. **Промышленная неорганическая химия. О рафинировании скандия. Исино, Сиокава** (無機工業化學 . スカンジウムの分離精製について . 石野俊夫，鹽川二朗），Кагаку, Chemistry (Japan), 1956, 11, № 9, 14—17 (японск.)

Обзор за 1955 г.

34912. **Химия и термодинамика хлорирования ильменита. Вильска** (Ilmeniitin kloorauksen kemiaa ja termodynamiikkaa. Wilska Seppo), Suomen kem., 1956, 29, № 9, 220—225 (фин.; рез. англ.)

Обсуждаются термодинамич. свойства соединений, участвующих в р-циях хлорирования ильменита при получении чистого $TiCl_4$. Некоторые термодинамич. параметры публикуются впервые. На основании изменений стандартной энергии показано, что обычным регулированием т-ры и давления невозможно добиться селективного хлорирования соединений Ti в ильмените. Предполагается, что такой процесс может быть осуществлен лишь в случае применения катализатора, который промотировал бы р-цию хлорирования Ti или тормозил хлорирование Fe. Библ. 15 назв. Л. Херсонская

34913. **Об осаждении мышьяка из сульфатных цинковых и кадмиевых растворов. Кабанова Л. М., Пономарев В. Д.**, Тр. Алтайск. горнометаллург. н.-и. ин-та, 1956, 3, 136—156

Исследовались изменения состава сульфатных р-ров (СР) по As в зависимости от pH и состав осадков. Установлено, что осаждение As из СР происходит вследствие образования арсенатов, на что указывает совместное осаждение As, Fe, Cu, Zn и Cd при pH бо-

лее низком, чем осаждение гидроокисей указанных металлов. Арсенаты имеют различную растворимость при разных pH; при одном и том же pH наименее растворимы арсенаты Fe. Селективное отделение As от других ценных составляющих сульфатных цинковых и кадмиевых р-ров следует проводить осаждением его при низких pH в форме арсенатов Fe. Растворимость гидроокисей Fe, Cu, Zn и Cd при одинаковой величине pH выше растворимости соответствующих арсенатов; поэтому при введении в р-р мышьяка указанных гидроокисей осаждается As в виде арсенатов. Библ. 13 назв. С. Трудов

**34914. Растворимость окислов сурьмы в растворах сернокислого цинка. Духанкина Л. С., Хан О. А., Горбанева З. И.,** Тр. Алтайск. горно-металлург. н.-и. ин-та, 1956, **3**, 132—135

В обожженных Zn-содержащих материалах (Zn-огарок, пыль газоотходов и электрофильтров) Sb присутствует в виде $Sb_2O_3$ и $Sb_2O_5$. Знание величин растворимости (Р) дает возможность судить о равновесных конц-иях Sb в Zn р-рах в зависимости от принятых условий процессов выщелачивания Zn-огарков и очистки р-ров. Из опытов найдено, что Р $Sb_2O_3$ незначительно возрастает с увеличением конц-ии Zn в р-ре от 20 до 120 *г/л*, а Р $Sb_2O_5$ остается неизменной. С повышением т-ры от 20 до 80° Р окислов Sb в р-ре $ZnSO_4$ (Zn 120 *г/л*) возрастает как в присутствии, так и в отсутствие $H_2SO_4$. Р окислов Sb в р-рах, близких по составу к промышленным, незначительна. Однако, когда требуется практически полное удаление Sb, следует учитывать, что равновесные конц-ии Sb в Zn-р-рах могут быть относительно высокими; напр., равновесная конц-ия Sb в нейтр. Zn-р-ре (Zn 120 *г/л*) составляет 100 *мг/л*. Библ. 8 назв. Н. Ширяева

**34915. Выделение иона трехвалентного железа из разбавленных кислых растворов при неподвижном слое катионита. Мар, Дейвид** (Ferric ion removal from dilute acidic solutions by fixed-bed cation exchange. Mar Brian W., David M. M.), A. I. Ch. E. Journal., 1956, **2**, № 3, 381—384 (англ.)

Исследован процесс выделения иона $Fe^{3+}$ из азотнокислых р-ров в неподвижном слое катионита (К) типа Dowex-5 X-8. Все опыты были проведены при комнатной т-ре на р-рах, содержащих $Fe^{2+}$ в кол-ве 7,4—82,5 *мг-экв/л*; конц-ия к-ты в р-ре $\leqslant 0,45$ н. Скорость потока составляла 0,073—1,2 *л/час см²* при слое сухой смолы (крупность — 20+50 меш) 3,7—15,4 *г/см²*. В приведенных условиях из р-ров с конц-ий $Fe^{3+}$ в пределах 0,01 н. возможно полное удаление этого иона. Поглотительная способность (ПС) К по $Fe^{3+}$ зависит от кислотности р-ра; общая ПС для ионов $Fe^{3+} + H^+$ составляет 5,1 *мг-экв/г*. Коэфф. массообмена пропорционален $\sqrt{0,5}$ скорости потока. Установлено соответствие полученной кривой проскока с ур-нием, выведенным в предположении, что основным фактором, определяющим равновесие, является скорость диффузии через жидкостную пленку на поверхности частиц К. Указанное ур-ние можно применять для аналогичных процессов ионного обмена 3-валентных ионов. В этих случаях опытным путем потребуется определять для К только ПС и коэфф. массообмена для соответствующего иона. Л. Херсонская

---

**34916 П. Способ производства перекиси водорода. Шмидт** (Verfahren zur Herstellung von Wasserstoffsuperoxyd. Schmidt Hans Werner) [Kali-Chemie A.-G.]. Пат. ФРГ 919710, 2.11.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 19, 4429 (нем.)]

$H_2O_2$ получают вакуумной дистилляцией р-ров надсерной к-ты и к-ты Каро или ее солей в наклонной трубе при отсасывании паров с обоих ее концов. Положение максимума давления устанавливают по оси дистилляционной трубы таким образом, что через верхний конец трубы отсасываются практически чистые водяные пары, а одновременно через нижний — обогащенные обычным способом пары $H_2O_2$, которые отделяются, отводятся и подвергаются дальнейшей переработке. Л. Херсонская

**34917 П. Способ получения борсодержащих гидридов металлов. Штейн, Йоппен** (Verfahren zur Herstellung borhaltiger Metallhydride. Stein Vollprecht, Joppen Rudolf) [Metallgesellschaft A.-G.]. Пат. ФРГ 947702, 23.08.56

Боргидриды (I) металлов, образующих солеобразные гидриды, напр. I щел. металлов, и особенно $LiBH_4$, получают из гидрида соответствующего металла (LiH) и тригалогенида бора (главным образом $BF_3$). Диборан, необходимый для р-ции с гидридом металла ($2LiH + B_2H_6 = 2LiBH_4$), получают из части I (75% от теоретически образующегося I), которую разлагают $BF_3$. Процесс проводят в замкнутой цепи аппаратов (А), каждый из которых снабжен мешалкой, приспособлениями для ввода и вывода газов, ввода $BF_3$ и обратным холодильником, связывающим соседние А. Циклич. процесс регулируется определенными соотношениями между LiH и $BF_3$ в отдельных А. В заданной последовательности чередуются А, из которых отбирают $LiBH_4$, с А, в которых $LiBH_4$ расходуется для получения $B_2H_6$ (напр., в схеме из 8 А выпускающими являются 3-й и 7-й А). В цикл может дополнительно вводиться извне некоторое кол-во $B_2H_6$ с целью повышения выхода **I**. Данный способ характеризуется отсутствием побочных р-ций, не требует применения катализаторов, обусловливает большую чистоту и лучший выход продукта. Л. Херсонская

**34918 П. Усовершенствованный способ получения кислого пирофосфата натрия. Расселл** (Procédé perfectionné de préparation du pyrophosphate acide de sodium. Russell Cecil H.) [Monsanto Chemical Cy.]. Франц. пат. 1073004, 17.09.54 [Chimie et industrie, 1955, **73**, № 5, 949 (франц.)]

Для получения кислого пирофосфата Na (I), особенно пригодного в качестве пекарского порошка, стабилизированный **I** обрабатывают 100 об.% водяного пара при соответствующем давлении и т-ре. Затем **I** выдерживают при обычной т-ре, измельчают и сортируют. Е. Бруцкус

**34919 П. Способ получения безводного сульфида натрия. Винтерсбергер, Кудела** (Verfahren zur Herstellung von wasserfreiem Natriumsulfid. Wintersberger Karl, Koudela Gerhard) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik. A.-G.]. Пат. ФРГ 944605, 21.06.56

Безводн. $Na_2S$ получают обработкой $Na_2SO_4$ восстановительными газами в псевдоожиженном слое, причем для предупреждения шлакования т-ру стенок печи, находящихся в контакте с псевдоожиженным слоем, поддерживают несколько ниже т-ры слоя. Восстановительный газ и $Na_2SO_4$ перед поступлением в слой предварительно нагревают до т-ры, превышающей реакционную. Стенки реакционной печи охлаждаются за счет теплоизлучения. М. Александрова

**34920 П. Способ получения растворов гипохлорита. Шмидт, Шеле** (Verfahren zur Herstellung von Hypochloritlösungen. Schmidt Heins, Scheele Wilhelm) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 941970, 26.04.56

Р-ры гипохлорита (напр., NaClO) получают р-цией между хлором и водн. р-рами либо взвесями соответствующих гидроокисей в реакционном сосуде при пониженном давлении, благодаря чему предупреждается повышение т-ры выше предела, за которым идут

вредные побочные р-ции. Окончание хлорирования определяется электрометрич. устройством, с помощью которого автоматически выключается подача хлора.

Р. Франкфурт

**34921 П. Обработка концентратов полевого шпата, обладающих гидрофобными свойствами. Барр** (Treatment of feldspar concentrates having hydrophobic characteristics. Barr James A., Jr) [Armour and Co.]. Канад. пат. 512674, 10.05.55

При удалении гидрофобной пленки (ГП), образованной в процессе флотации при обработке концентрата полевого шпата (ПШ) азотсодержащими в-вами, ПШ перемешивают в воде с минералом (каолинитом), обладающим высокой способностью к катионному обмену. Перемешивание ведут до прекращения пенообразования. Кол-во добавляемого каолинита составляет 0,45—4,5 *кг* (0,9—2,3) на 1 *т* ПШ. Образующееся при этом из гидрофобной пленки колл. в-во декантируют.

Л. Херсонская

**34922 П. Получение сульфата магния из серпентина или дунита. Аюкава, Марияма** (蛇紋岩又は橄欖岩を原料とする硫酸マグネシウム製造法・鮎川武一郎,毬山利久), Японск. пат. 420, 27.01.55 [Chem. Abstrs, 1956, **50**, № 18, 13385 (англ.)]

20 *г* серпентина с размером частиц <0,075 *мм* в 20 *г* воды обрабатывают 11,4 *мл* $H_2SO_4$ (уд. в. 1,84). К продукту добавляют 100 *мл* воды, фильтруют, фильтрат выпаривают, остаток сушат при 110° и прокаливают. Получают 23 *г* $MgSO_4$, выход 90%. Г. Рабинович

**34923 П. Способ получения очищенных растворов хлористого магния из отбросных щелоков сульфата калия. Фуксман** (Verfahren zur Herstellung gereinigter Magnesiumchloridlösungen aus Kaliumsulfatablauge. Fuchsmann Charles H.) [International Minerals & Chemical Corp.]. Пат. ФРГ 944426, 14.06.56

Отбросный щелок, содержащий примерно (в вес.%): 2,9—3,2 K, 5,5—6,5 Mg, 17—18 $Cl^-$, 5—7 $SO_4^{2-}$, упаривают при 107—117°, повышая конц-ию Mg приблизительно до 8—8,9% (преимущественно до 8,3—8,9%). Выделившийся лангбейнит отделяют от р-ра, который затем разбавляют до конц-ии Mg 6,7—8% (преимущественно 7,2—7,5%). При этом происходит удаление ~80% $SO_4^{2-}$. Разб. р-р нагревают до 100—115° и добавляют к нему $CaCl_2$ в кол-ве, необходимом для связывания оставшегося $SO_4^{2-}$. Операция разбавления может быть исключена, если вместо твердого $CaCl_2$ прибавляется соответствующее кол-во горячего водн. р-ра $CaCl_2$. Ангидрит удаляют и осветленный р-р упаривают при 60÷125° при пониженном или нормальном давлении до конц-ии $MgSO_4$, близкой к насыщению (конц-ия Mg 36—40%). Из этого р-ра кристаллизуются карналлит и галлит, которые также удаляют. Очищ. р-р $MgCl_2$ концентрируют упариванием при 170—190°.

Л. Херсонская

**34924 П. Фторид кальция и двуокись кремния** (Calcium fluoride and silica) [G. L. Cabot Inc.]. Австрал. пат. 164397, 18.08.55

Для получения из кремнистого плавикового шпата $CaF_2$ (высокой чистоты) и $SiO_2$ плавиковый шпат обрабатывают HF (к-та). Затем $CaF_2$ отделяют, а оставшийся р-р выпаривают, гидролизуя пары при т-ре выше 600°. $SiO_2$ отделяют от газообразных продуктов гидролиза, из которых затем выделяют и возвращают в цикл HF.

Л. Херсонская

**34925 П. Способ получения боранатов щелочноземельных металлов. Виберг, Хартвиммер** (Verfahren zur Herstllung von Erdalkaliboranaten. Wiberg Egon, Hartwimmer Robert) [Metallgesellschaft. A.-G.]. Пат. ФРГ 945625, 12.07.56

В суспензию тонкоизмельченного тетраметоксибората щел.-зем. металла (**I**) (Ba, Sr, Ca) в безводн. тетрагидрофуране (**II**) при энергичном перемешивании в течение нескольких часов вводят ток $B_2H_6$, поддерживая непрерывное кипение (установка снабжена обратным холодильником). Осадок нерастворимого в **II** бораната Ba отфильтровывают и промывают. Для выделения боранатов Ca и Sr избыток $B_2H_6$ и метиловый эфир борной к-ты отгоняют в глубоком вакууме. Полученные этим путем боранаты типа $Me(BH_4)_2$ содержат некоторое кол-во **II**, большую часть которого удаляют нагреванием до 200° в вакууме. Соответствующие тетраметоксибораты могут быть получены при взаимодействии избытка триметилового эфира борной к-ты, растворенного в $CH_3OH$, с щел. зем. металлом и последующей дистилляции летучих в-в.

Л. Херсонская

**34926 П. Получение цианамида металла. Инаба, Уэсуги** (金屬シアナミドの製造方法・稲葉榮也，上杉信太郎) [信越化學工業株式會社, Синъэцу Кагаку Когё Кабусики Кайся]. Японск. пат. 874, 12.02.55 [Chem. Abstrs, 1956, **50**, № 22, 17356 (англ.)]

Проводят р-цию между 125 ч. $CaCN_2$, содержащего 23% N (цианидного), и 140 ч. $NH_4NO_3$ (в р-ре). Р-р фильтруют и обрабатывают фильтрат 940 ч. $Pb(NO_3)_2$. Осадок отфильтровывают и получают 250 ч. $PbCN_2$. Фильтрат, содержащий $NH_4NO_3$, возвращают в цикл.

Г. Рабинович

**34927 П. Способ переработки флотацией руд, содержащих цинковую обманку. Зибель** (Verfahren zur Aufbereitung von zinkblendehaltigen Erzen nach dem Schaumschwimmverfahren. Siebel Joseph) [Erz- u. Kohle-Flotation G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 938241, 26.01.56

При флотации руд, содержащих цинковую обманку, до или вместе с добавкой к пульпе соли Cu прибавляют одну или смесь солей $Co(NO_3)_2$ и $CoSO_4$, $HgCl_2$, $AgNO_3$, $FeSO_4$ и $K_4Fe(CN)_6$, $(NH_4)_2S_2O_8$, кроме того $H_2S$ и сульфиды щелоч. металлов, а также альдегиды (формальдегид, формальдегид-бисульфит), хлоральгидрат и фурфурол.

В. Шацкий

**34928 П. Получение титаната бария. Ямадзаки** (チタン酸バリウムの合成方法 ・山崎重明). Япон. пат. 1069, 19.02.55 [Chem. Abstrs, 1956, **50**, № 22, 17356 (англ.)]

Смесь $TiO_2$ 1 ч. и $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ 4 ч. нагревали в автоклаве 1 час при 150° и 5,5 *атм*. Полученный $BaTiO_3$ промывали водой и сушили. Г. Рабинович

**34929 П. Очистка четыреххлористого титана. Нисида, Фудзита, Ояма, Кимура, Куросаки** (4塩化チタンの精製法・西田廣三，藤田榮一，山大敬司，木村照，黒崎良子) [工業技術院長, Когё Гидзюцунте]. Японск. пат. 1229, 24.02.55 [Chem. Abstrs 1956, **50**, № 22, 17358 (англ.)]

Загрязненный желтый $TiCl_4$, содержащий (в %): Fe 0,008, Si 0,03 и V 0,04 в виде хлоридов и оксихлоридов, охлаждали с добавлением 15% свободного $Cl_2$ до —24, —70°. После кристаллизации и отделения $TiCl_4$ от маточного р-ра получали чистый, прозрачный $TiCl_4$ с выходом 80%. При добавлении $CCl_4$ или $SiCl_4$ получали такие же результаты, как при свободном $Cl_2$.

Г. Рабинович

**34930 П. Получение комплексных соединений хрома** (Producing complex chromium compounds) [Diamond Alkali Co.]. Австрал. пат. 166907, 23.02.56

Улучшенный метод обработки хроматов щел. металла (**I**) состоит в пропускании газообразного или элементарного $H_2$ в нагретую массу из частиц **I** при т-ре > 250° и ниже т-ры плавления массы до тех пор, пока р-ция полностью не закончится: Cr-содержащий продукт извлекают и подвергают водн. выщелачиванию.

Н. Ширяева

**34931 П. Способ и установка для обработки минералов. Анджело** (Verfahren und Vorrichtung zur

Aufarbeitung von Mineralien. Angelo Egidio Cattaneo fu). Пат. ФРГ 940288, 15.03.56

Смесь тонкоизмельченного минерала (хромита, ильменита) и соды (напр. при обработке хромита, содержащего 48% $Cr_2O_3$, берется смесь, состоящая из 56% тонкоизмельченного хромита и 44% порошкообразной соды) окисляется в шахтной печи горячим воздухом (с добавлением $O_2$), подаваемым на такую глубину, чтобы он мог проходить через лежащий сверху слой шихты (Ш). Нагревание воздуха происходит за счет тепла отходящих газов. Пористость Ш достигается смачиванием ее водой перед загрузкой в печь до образования зернистой массы и поддерживается колебаниями, вызываемыми выгрузкой продукта. Толщина слоя Ш во время обжига остается постоянной. Печь представляет собой камеру с перекрытием, имеющим отверстия для загрузки сырья, обогреваемую в верхней части горелкой до 1000°. В середине шахты расположен трубопровод с отверстиями для подвода горячего воздуха ($\sim$ 1000°). Под ним установлен трубопровод для ввода холодного воздуха. Внизу находится приемный бункер, охлаждаемый циркулирующей жидкостью (напр., р-р хромата) и вдуваемым около стенок воздухом. Способ особенно выгоден при обработке хромита, выход которого достигает 95%. М. Александрова

**34932 П. Способ и аппаратура для получения тонкоизмельченных окислов металлов. Вагнер** (Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung feinverteilter Metalloxyde. Wagner Ernst) [Deutsche Gold- und Silber — Scheideanstalt vormals Roessler]. Пат. ФРГ 933752, 6.10.55

Хлориды, сульфаты или соединения типа $(NH_4)_2MoO_4$, дающие при разложении, помимо окисла металла, летучий продукт, подвергают термич. или гидролитич. расщеплению. Р-цию проводят в вертикальной замкнутой пористой трубе, проницаемой для газов и снабженной нагревательной рубашкой. Исходные соединения в жидком виде (р-р, расплав или тонкая суспензия) вдувают сверху в осевом направлении в реакционный объем. Разложение происходит за счет тепла горячих газов, проникающих через стенки по всей длине трубы вследствие перепада давлений. В верхнюю зону трубы через каналы, соединяющие реакционный объем с рубашкой, подается повышенное кол-во горячих газов. Нижняя часть трубы, из которой удаляются окислы и газообразные продукты, является холодильником, продукты р-ции выводятся из него при т-ре, несколько превышающей точку росы конденсируемого компонента газовой смеси. Для отделения окислов используют циклон. Реакционная труба выполняется из керамич. материала типа MgO, CaO, BeO, обладающего сильными электронно-эмиссионными свойствами, что обеспечивает беспламенное сгорание греющей газовой смеси в стенках на поверхности пор. Окислы, получаемые по этому методу, могут использоваться в качестве пигментов, наполнителей или носителей. Л. Херсонская

**34933 П. Разделение растворенных сульфатов железа, меди, никеля, кобальта. Мукояма** (鉄 銅 ニッケル及コバルト等の硫酸塩液を分離する方法・向山幹夫) [不二越鑛業株式會社, Фудзикоси Когё Кабусики Кайся]. Япон. пат. 854, 12.02.55 [Chem. Abstrs, 1956, 50, № 22, 17356 (англ.)]

Р-р сульфатов (1 *л*), содержащий (в *г*): Fe 30, Cu 15 и Ni 15, обрабатывают по ступеням, добавляя $NH_3$ до pH 3, 4,5 и 6. $Fe_2O_3$ (1 *г*) добавляют при pH < 3, отфильтровывают осадок и получают 42 *г* $Fe_2O_3$ (выход 97%). К фильтрату с pH 3—4,5 добавляют 1 *г* CuO, отфильтровывают осадок и получают 20 *г* CuO (выход 98%). К фильтрату с pH 4,5—6,0 добавляют 1 *г* NiO, отфильтровывают осадок и получают 22 *г* NiO (выход 98%). Фильтрат содержит следы Fe, 0,45% CuO и 0,5% NiO. Г. Рабинович

## ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Редакторы *В. И. Елинек, В. Д. Матвеев, Н. А. Ширяева*

**34934. Светящаяся фарфоровидная эмаль — новый вид прочного покрытия. Бауман** (Luminescent porcelain enamel — a new look in permanent finisches. Bowman D. C.), Finish, 1956, 13, № 5, 72—74 (англ.)

Нанесение эмали со светящейся под влиянием УФ-лучей краской (8 цветов) и ее обжиг на изделиях производятся обычным способом; так как светящиеся эмали не кислотоустойчивы (находящиеся в них люминофоры представляют собой сульфиды металлов), то рекомендуется их покрывать тонким слоем прозрачной кислотостойкой эмали или глазури. В таком виде эмаль сохраняет свое свечение в атмосферных условиях в течение трех лет. Перечислены разнообразные области применения светящихся эмалей. С. Туманов

---

**34935 П. Усовершенствование процесса изготовления люминесцентных экранов** (Perfectionnements concernant la fabrication des écrans fluorescents) [Electric & Musical Industries Ltd]. Франц. пат. 1049344, 29.12.53 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 14, 3222 (нем.)]

В катодную трубку для получения люминесцентного экрана вводят водн. суспензию с флуоресцирующим в-вом; после отстаивания люминофора добавляют небольшое кол-во р-ра нитроцеллюлозы, напр. в метилэтилкетоне. После испарения р-рителя на поверхности воды образуется нитроцеллюлозная пленка. Затем удаляют воду, высушивают трубку, наносят на пленку распылением тонкий слой металлич. Al и, нагревая трубку, разрушают пленку. Получают однородный, отражающий металлич. слой на флуоресцирующей поверхности. Н. Аграненко

**34936 П. Способ приготовления люминесцентных *бис*-триазиниламиностильбеновых соединений. Хёйзерман** (Verfahren zu. Herstellung von fluoreszierenden Bistriazinylaminostilbenverbindungen. Häusermann Heinrich) [J. R. Geigy Akt.-Ges.]. Пат. ФРГ 942396, 3.05.56

Для приготовления люминесцентных соединений общей ф-лы (где R — остаток алифатич. углеводорода с 1 или 2 С-атомами и А — неионогенный замещ.

HOCH₂CH₂RN—(триазин: N, N, N)—NH—C₆H₃(SO₃H)—CH=CH—C₆H₃(HO₃S)—NH—(триазин: N, N, N)—NRCH₂CH₂OH; A—HN; NH—A

фенильный остаток) на 4,4-*бис*-(4,6 дигалоген-1,3,5-триазинил-(2)-амино)-стильбен-2,2-дисульфоновые к-ты или их соли действуют в водн. р-ре в присутствии средства, отнимающего минер. к-ты, по ступеням (в любом порядке) 2 молями первичного ароматич. амина бензольного ряда, который может содержать неионогенные циклич. заместители в ядре, и 2 молями N-метил- или N-этилэтаноламина. В. Шацкий

**34937 П. Способ производства легкорастворимых в воде люминесцентных соединений. Гольд, Петерсен** (Verfahren zur Herstellung leicht wasserlöslicher Fluoreszierender Verbindungen. Gold Heinrich, Petersen Siegfried) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 946449, 2.08.56

Относительно труднорастворимые в воде флуорес-

цирующие амины (в аминогруппе которых с 1 атомом N связан не менее чем 1 атом H), известным способом обрабатывают пропан-(или бутан)-султоном. Пример: 3,5 ч. 7-амино-4-метилкумарина и 6 ч. бутан-султона плавят при 150°. При дальнейшем подогреве до 160° начинается экзотермич. р-ция и т-ра поднимается до 170°. При этом светло-зеленый цвет плава переходит в желто-оранжевый и масса постепенно становится вязкой и твердой. Затем в массу добавляют 2,5 ч. $Na_2CO_3$ и растворяют в небольшом кол-ве воды. Прозрачный р-р выпаривают на водяной бане. Остаток после выпаривания промывают спиртом и сушат. Полученная Na-соль представляет светло-желтый порошок, который растворяется в воде с интенсивно голубой флуоресценцией. В. Ясиновский

---

**См. также:** Получение люминофоров на основе арсената Al 33717

## ПРОИЗВОДСТВО КАТАЛИЗАТОРОВ И СОРБЕНТОВ

Редакторы *В. И. Елинек, В. Д. Матвеев, Н. А. Ширяева*

34938. **Боксит как осушитель для влажного электролитического хлора. Часть I. Рамасвами, Кальянам, Сриранган** (Bauxite as a drying agent for wet chlorine gas from electrolytic cells: Part I. Ramaswamy S., Kalyanam N., Srirangan P. B.), J. Scient. and Industr. Res., 1955, (B — C) **14**, № 10, B527 — B532 (англ.)

Для сушки насыщ. водяными парами $Cl_2$ применялся активированный боксит крупностью +10 меш, состава (в %): $Al_2O_3$ 62,30, $Fe_2O_3$ 3,04, $TiO_2$ 0,24, $SiO_2$ 2,57 и $H_2O$ 31,85. Боксит активировался прокаливанием в течение 15 мин. при 250°, а затем в течение часа — при заданной т-ре. При 250° потеря влаги за 1 час достигала ~80% от начального содержания, что обусловлено дегидратацией гиббсита. При более высоких т-рах дегидратация возрастала незначительно. Для измерения и адсорбционной способности материала определяли его «свободный объем» (по адсорбции паров $CCl_4$) и момент проскока (по воде). $Cl_2$ вначале осушался, а затем вновь увлажнялся при пропускании через разб. $H_2SO_4$ различной конц-ии. «Свободный объем» боксита, активированного при 250°, составлял 0,158 *см³/см³*; высокие т-ры активации (выше 600°) приводили к уменьшению «свободного объема» вследствие разрушения капиллярной структуры. Момент проскока при боксите, обработанном при 250 и 300°, был постоянен и снижался при дальнейшем повышении т-ры. Оптимальная т-ра активации 250°. Одновременно с влагой активированный боксит адсорбировал $Cl_2$. Момент проскока для сухого $Cl_2$ 0,111 *г*. По мере пропускания влажного $Cl_2$ адсорбированный $Cl_2$ вытеснялся влагой. При повышении т-ры адсорбента от 30 до 90° кол-во адсорбируемой влаги резко снижалось: кол-во адсорбируемого $Cl_2$ до 50° немного возрастало, а затем также снижалось. Отработанный боксит легко регенерировался нагреванием в течение 1 часа при 250°. В результате 10 повторных реактиваций адсорбция $Cl_2$ уменьшалась, а адсорбция влаги возросла. Библ. 10 назв. Л. Херсонская

34939 П. **Получение формованного катализатора из твердого неорганического окисла** (Production of moulded pieces comprising a solid inorganic oxide) [Naamlooze Vennootschap de Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Англ. пат. 721737, 12.01.55

Катализаторы или носители катализаторов получают формованием пасты (содержащей материал, из которого при обжиге образуется твердый неорганич. окисел) в виде кусков шарообразной формы с последующим высушиванием и обжиганием. Паста может быть смесью боксита и водн. р-ра $AlCl_3$. Н. Ширяева

34940 П. **Окись алюминия как носитель для катализатора и процесс ее приготовления. Фишер, Юлц** (Aluminum oxide catalyst carrying material and process of making same. Fisher Henry C., Ueltz Herbert F. G.) [Norton Co.]. Пат. США 2737444, 6.03.56

Для получения шероховатых сферич. частиц из одной $Al_2O_3$ или в комбинации с другими окислами, устойчивыми в воде, приготовляют суспензию окиси металла ($Al_2O_3$, $V_2O_5$ и т. п.), содержащую 20—65% (по весу от общей окиси металла) окиси в насыщ. водн. р-ре $AlCl_3 \cdot 6H_2O$. Суспензию разбрызгивают в р-ре $NH_4OH$ (1—30%) спец. прибором. Полученный гидрат сушится и прокаливается при т-ре $\geqslant$1350°. В. Иванов

34941 П. **Способ приготовления кремнекислоты в форме высокоактивного объемистого порошка. Ниссен** (Verfahren zur Herstellung von Kieselsäure in hochaktiver, voluminöser Pulverform. Nissen Karl) [Joh. A. Benckiser G. m. b. H. Chem. Fabrik]. Пат. ФРГ 946433, 2.08.56

Кремнекислоту (I) осаждают из р-ра (II) силиката щел. металла действием к-ты при 80—100°; при этом к-ту и II медленно и одновременно сливают вместе при непрерывном сильном перемешивании, выдерживая соотношения реагентов так, чтобы значение pH сохранялось в пределах 6—8 в течение всего процесса осаждения. Полученную I промывают и сушат при 110—120°. В. Шацкий

34942 П. **Платиновый катализатор на носителе, его получение и применение. Хенсел** (Supported platinum catalyst and process for producing and applying same. Haensel V.). Англ. пат. 709616, 26.05.54. [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 4, 894 (нем.)]

Частицы пористого носителя пропитывают водн. р-ром Pt-соединения (I), напр. $H_2PtCl_6$, в присутствии основного азотистого соединения (II), которое растворимо в I и во время пропитки остается в виде р-ра. При этом пропитывающую жидкость вводят в таком кол-ве, чтобы готовый катализатор содержал 0,1—2% (0,1—1%) Pt. Пропитанный носитель сушат при 96—260° и в присутствии воздуха нагревают до 260—595° (260—540°). В качестве II берут $NH_4OH$, алкиленполиамины (этилендиамин), моноаминосоединения (этиламин и анилин), а также алконоламин (диэтаноламин). Присутствие II обеспечивает равномерное распределение Pt-соединения по всей массе частиц носителя. Пористые частицы носителя получают кальцинированием окиси металла (Al, Zn, Th или Zn) или гидратированной окиси Si или Mg при 425÷700°. Следует избегать перегрева, чтобы не нарушилась пористость частиц. Предпочтительно применять кальцинированные, формованные галогенсодержащие частицы $Al_2O_3$. Катализаторы предназначены для применения при гидрировании, расщеплении, дегидрировании и при р-циях окисления, особенно при реформинге бензиновых фракций. Для получения $SiO_2$-Pt-катализатора смешивают $H_2SO_4$ с жидким стеклом и при комнатной т-ре вводят смесь по каплям в углеводородное масло. Под слоем масла должен быть предусмотрен циркулирующий поток воды. Шарики $SiO_2$ попадают в промывную зону, где удаляются растворимые загрязнения. Затем шарики пропитывают водн. р-ром HCl до содержания 0,5 вес.% Cl (считая на сухую массу $SiO_2$), сушат 16 час. при 175° и прокаливают при 650°. После этого шарики пропитывают р-ром $H_2PtCl_6$-$NH_4OH$ таким образом, чтобы готовый катализатор содержал 0,2% Pt. Продукт сушат 6 час. при 120° и прокаливают 3 часа при 510°. И. Елинек

**34943 П. Способ изготовления катализаторов для синтеза углеводородов восстановлением окиси углерода водородом. Кёльбель, Аккерман** (Verfahren zur Herstellung von Katalysatoren für die Reduktion von Kohlenoxyd mit Wasserstoff zu Kohlenwasserstoffen. Kölbel Herbert, Ackermann Paul) [Rheinpreussen A.-G. für Bergbau und Chemie]. Пат. ФРГ 946437, 2.08.56

К кислому р-ру Fe-солей или Fe-минералов, в котором содержится от 0,005 до 0,5% (от веса Fe) Cu, Ag или Au (или их соединений), прибавляют осадитель — щел. или аммиачной р-р. Осадитель берут в таком кол-ве, которое обеспечивает после завершения осаждения р-ра pH 6,8÷7,3. При строгом соблюдении режима осаждения получают хорошо фильтрующиеся и промывающиеся катализаторы, обладающие повышенной активностью и стабильностью; они пригодны для работы как при нормальном, так и при повышенном давлении. Л. Херсонская

**См. также:** Катализатор для процесса гидроформинга нефтяных углеводородов 35443. Регенерация катализатора при конверсии углеводородов 35451. Регенерация платиновых катализаторов 35452. Катализатор для получения CO и $H_2$ 35471. Катализатор гидрирования окиси углерода 35495

## УДОБРЕНИЯ

Редактор *И. Л. Гофман*

**34944. Производство аммиачной селитры по способу Стенгеля. Хестер, Дорси, Кауфман** (Stengel process ammonium nitrate. Hester Albert S., Dorsey J. J., Jr, Kaufman J. T.), Industr. and Engng Chem., 1954, 46, № 4, 622—632 (англ.)

Описано произ-во $NH_4NO_3$ (225 *т/сутки*) по способу Стенгеля (пат. США 2568901, 25.09.51) на з-де в Стерлингтоне (шт. Луизиана, США). $NH_4NO_3$ с желательным содержанием влаги получают одноступенчато (без выпарки) в нейтрализаторе-реакторе из нержавеющей стали 304 ELC (наружный диам. 0,4 *м*, высота 3 *м*) с насадкой. $HNO_3$, содержащую некоторое кол-во $NH_4NO_3$, подают в верх реактора насосом через трубки подогревателя (т-ра до 80°) из нержавеющей стали и нагревателя (т-ра до 143—160°) из тантала. $NH_3$ нагревается в межтрубном пространстве 2 нагревателей последовательно до 143—149° и поступает также в верх реактора, где смешивается с $HNO_3$, причем образуются небольшие капли $NH_4NO_3$, и т-ра повышается до 204—238° соответственно в верху и в низу насадки; т-ру регулируют степенью подогрева подаваемой $HNO_3$. Из реактора расплав $NH_4NO_3$, пары $H_2O$ и следы $NH_3$ поступают в верх центробежного сепаратора, имеющего насадку в нижней части. Через сепаратор противотоком к расплаву продувается очищ. (особенно по содержанию масла) и нагретый до 204° воздух, при этом содержание влаги в расплаве снижается с 2 до ~ 0,2%. С момента образования и до выхода из сепаратора расплав покрыт водяным паром; это, а также небольшая емкость реактора и сепаратора делают процесс безопасным. Воздух и водяной пар поступают в находящуюся в верху сепаратора ловушку, в которой улавливается большая часть унесенной $NH_4NO_3$, выходят с т-рой 193—204°, проходят сверху вниз подогреватель воздуха, а затем снизу вверх конденсатор с насадкой из колец Рашига; в последнем с конденсатом отделяются следы $NH_4NO_3$ и $NH_3$. Конденсат циркулирует до достижения определенного уд. веса, а затем автоматически подается в резервуар $HNO_3$. Выходящий из сепаратора расплав с т-рой 193—204° поступает на бесконечные холодильные ленты шириной 0,8 *м*, длиной 10,8 *м*, движущиеся со скоростью 6—30 *м/мин*; под верхней половиной ленты расположены Al-противни с охлаждающей водой. Затвердевшая $NH_4NO_3$ сходит с ленты самостоятельно или удаляется ножом и направляется в дробилки и на вибрационные сита. Мелочь растворяют и подают в резервуар $HNO_3$. Продукт опудривают диатомитом. Для уменьшения гигроскопичности продукта т-ра его в конце процесса должна быть минимально на 11° выше окружающей. На вибрационные сита, в бункер готового продукта и в лабораторию подают кондиционированный воздух с постоянной влажностью. Приведены схема произ-ва, материальный баланс, технологич. режим; дано описание регулирования и контроля произ-ва, пусковых операций, здания складов, мероприятий по борьбе с коррозией. Г. Рабинович

**34945. Производство аммиачной селитры по способу Стенгеля. Дорси** (Ammonium nitrate by the Stengel process. Dorsey J. J., Jr), Industr. and Engng Chem., 1955, 47, № 1, 11—17 (англ.)

Описан метод и изложены результаты работ по проверке на опытной установке новой схемы произ-ва $NH_4NO_3$. Процесс реализован в промышленном масштабе на з-де фирмы Commercial Solvents Corp. в Стерлингтоне (США). А. Иванов

**34946. Оценка качества гранулированных суперфосфатов. Шиндылек** (Hodnocení granulovaných superfosfátů. Šindýlek Václav), Chem. průmysl, 1956, 6, № 9, 355—358 (чеш.; рез. русс., англ.)

Основным качеств. показателем порошковидного или гранулированного суперфосфата (I) является содержание в нем водорастворимой $P_2O_5$. В процессе гранулирования (сушки) I образуются пиро- и метафосфаты, ведущие при существующих методах анализа к заниженным результатам в отношении содержания водорастворимой $P_2O_5$. Доказывается, что пиро- и мета-формы $P_2O_5$ в гранулированном I при хранении или после введения в почву снова переходят в водорастворимую орто-форму $P_2O_5$. На этом основании предлагается для правильной оценки гранулированных I применять модифицированный метод анализа, заключающийся в кипячении водн. вытяжки I, непосредственно перед определением $P_2O_5$, с небольшим кол-вом сильной минер. к-ты. И. Елинек

**34947. Использование соляной кислоты — отхода в производстве криолита. Шнейдер, Гунькова** (Zužitkování kyseliny solné odpadající při výrobě kryolitu. Schneider Jar., Huňková Alena), Chem. průmysl, 1955, 5, № 2, 55—60 (чеш.)

Описаны лабор. опыты по получению преципитата путем обработки сырого молотого фосфата (фосфорит, апатит, костяные отходы) 8%-ной HCl (к-та) — отходом произ-ва криолита. З. Бобырь

**34948. Калийные удобрения. Са-Канейру** (Fertilizantes potássicos. Adubações — solos — culturas. Sá Carneiro Henrique de), Bol. Ordem engenheiros, 1954, 3, № 24, 65-1—65-19 (порт.)

**34949. Местные удобрения Туркмении. Жумаев О. М.** (Турменистанын, ерли декунлери. Жумаев О. М.), Ылмы язгылар. Туркм. унив. Уч. зап. Туркм. ун-т, 1956, вып. 6, 135—200 (туркм.)

**34950 П. Способ получения удобрений. Бюхнер** (Verfahren zur Herstellung von Düngemitteln. Büchner Karl) [Ruhrchemie A.-G.]. Пат. ФРГ 940469, 22.03.56

Природный фосфат разлагают $HNO_3$, отфильтровывают нерастворимый остаток, добавляют к фильтрату $KNH_4SO_4$ (I), отделяют осадок гипса, нейтрализуют фильтрат аммиаком до pH 6, выпаривают досуха и получают полное удобрение, напр. 20—20—20, со-

держащее фосфаты и нитраты K и $NH_4$ и незначительное кол-во фосфата Al. Гипс после промывки взмучивают в р-ре $NH_3$ (в закрытом смесителе), добавляют KCl и при т-ре 40—45° и перемешивании пропускают газы, содержащие $CO_2$; при этом получается осадок, содержащий $CaSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot H_2O$ (II) и $CaCO_3$, и р-р $NH_4Cl$. После отделения р-ра осадок взмучивают в р-ре $NH_3$, пропускают газы, содержащие $CO_2$, причем II превращается в I и дополнительное кол-во $CaCO_3$; после отделения $CaCO_3$ р-р I возвращают в цикл. Из р-ра $NH_4Cl$ можно регенерировать $NH_3$ обычным способом с помощью $Ca(OH)_2$.

Е. Бруцкус

**34951 П. Способ получения полных удобрений, содержащих микроэлементы, из природных фосфатов, азотной кислоты, хлористого калия и аммиака. Трамм, Бюхнер** (Verfahren zur Herstellung von Spurenelemente enthaltenden Volldüngern aus Rohphosphaten, Salpetersäure, Chlorkalium und Ammoniak. Tramm Heinrich, Büchner Karl) [Ruhrchemie A.-G.]. Пат. ФРГ 942090, 26.04.56

KCl, предпочтительно содержащий 40—60% $K_2O$, но также и природные K-соли типа сильвинита, применяют (вместо каменной соли) для хлорирующего обжига пиритных огарков, проводимого для извлечения цветных металлов (M); при последующем выщелачивании в р-р переходят соли K и часть солей M. Последние можно осадить полностью или частично цементацией металлич. Fe (порошком), регулируя условия проведения цементации. Затем р-р выпаривают и охлаждают, причем вместе с $K_2SO_4$ выпадают также соли M — микроэлементы. Маточный р-р, содержащий KCl и $K_2SO_4$, применяют вновь при хлорирующем обжиге. Полученный $K_2SO_4$ вместе с $(NH_4)_2SO_4$ используют для превращения $Ca(NO_3)_2$, содержащегося в продукте азотнокислотного разложения природных фосфатов, в сульфат; полученную смесь перерабатывают в удобрение известными способами.

Е. Бруцкус

---

**См. также:** Смеси с инсектицидами 34952

## ПЕСТИЦИДЫ

Редактор *Ю. А. Баскаков*

**34952. Оценка смесей инсектицидов с удобрениями. Апл** (The value of insecticide-fertilizer mixtures. Apple J. W.), Commerc. Fertilizer, 1956, **92**, № 5, 27, 29—30 (англ.)

Обзор. Исследования по применению удобрений, содержащих инсектициды, для борьбы с почвенными вредителями в различных штатах США. Библ. 6 назв.

К. Бокарев

**34953. Новые хлорированные инсектицидные вещества. Поспишил** (Nové chlorované insekticidní látky. Pospíšil J.), Chem. průmysl, 1956, **6**, № 2, 84—85 (чешск.)

Обзор химии инсектицидов, получаемых с помощью р-ции Дильса-Альдера (хлордан, гептахлор, альдрин, дильдрин и др.) и родственных им токсафена и стробана.

К. Бокарев

**34954. Системные инсектициды. Хуан Жуйлунь** (內吸殺虫藥劑 · 黃瑞綸), 化學通報, Хуасюэ тунбао, 1956, № 2, 18—25 (кит.)

Обзор. Приведены физ.-хим. и токсич. свойства фосфорорганич. инсектицидов. Библ. 32 назв.

К. Бокарев

**34955. Состояние вопроса о хлордане.—** (The present status of chlordane.—), J. Amer. Med. Assoc., 1955, **158**, № 15, 1364—1367 (англ.)

Обзор по хим. и физ. свойствам, применению, фармакологии и токсичности хлордана.

И. Чертков

**34956. Высокотоксичное для насекомых фосфорорганическое соединение 2,2-дихлорвинилфосфат (DDVP). Матсон, Спиллейн, Пирс** (Dimethyl 2,2-dichlorovinyl phosphate (DDVP), an organic phosphorus compound highly toxic to insects. Mattson Arnold M., Spillane Janet T., Pearce George W.), J. Agric. and Food Chem., 1955, **3**, № 4, 319—321 (англ.)

В технич. диптерексе (0,0-диметил-2,2,2-трихлор-1-оксиэтилфосфонат) (I) обнаружена примесь высокотоксичного 0,0-диметил-2,2-дихлорвинилфосфата (II). II образуется при действии на водн. р-р I (5 молей в 15 *л* воды) эквимолекулярного кол-ва NaOH в виде 5 *M* р-ра при комнатной т-ре. Выход 50%, т. кип. 84°/1 *мм*, $n_D^{25} = 1{,}4519$. Структурная ф-ла $(CH_3O)_2$-$P(O)OCH = CCl_2$ указывает на то, что при дегидрохлорировании происходит перегруппировка фосфоната в фосфат. ИК-спектр поглощения дает линии при 1650 и 850 $см^{-1}$ и аналогичен спектру 0,0-диэтил-2-хлорвинилфосфата, полученного иным путем. II обесцвечивает $Br_2$ и $KMnO_4$. Токсичность для домашних мух чистого II 0,022, технич. 0,03 γ на муху. $LD_{50}$ для белых крыс при применении в виде ксилольного р-ра через кожу: самки 75, самцы 107 *мг/кг*. При оральном вв дении в р-ре арахисового масла: самцы 56, самки 80 *мг/кг*. Токсичность этилового аналога для мух 0,1 γ на муху. II можно применять в виде отравленных приманок и эмульсий.

К. Швецова-Шиловская

**34957. Местные яды и инсектициды. Азиз** (Indigenous drugs and insecticides. Aziz M. A.), Bull. Nat. Inst. Sci. India, 1955, № 4, 57—58 (англ.)

Кратко изложены результаты изучения местных растений, произрастающих в Индии, содержащих алкалоиды и другие соединения, обладающие инсектицидными свойс вами или другой физиологич. активностью.

Ю. Фадеев

**34958. Химические средства, действующие на комнатную муху в предимагинальной стадии. V. Токсичность паров дихлорбензолов для куколки комнатной мухи. Левинсон** (Chemicals affecting the preimaginal stages of the housefly. V. Vapour toxicity of the dichlorobenzenes to housefly pupae. Levinson Z. H.), Riv. parassitol., 1955, **16**, № 4, 253—256 (англ.; рез. итал.)

Сравнивалось фумигационное действие насыщ. конц-ий *п*-, *о*-, *м*-изомеров дихлорбензола (ДХБ) на куколки *Musca vicina* в инкубаторе при 30° с экспозицией в 3, 6, 10 час. для каждого изомера. Токсичность в-в следующая (приведены препарат и смертность в % при экспозиции (в скобках) в часах): *п*-ДХБ, 85(6), 54(3); *м*-ДХБ, 100(6), 85(3); *о*-ДХБ, 98(3). Сообщение IV см. РЖХим, 1955, 55665.

К. К.

**34959. К вопросу изучения последействия препаратов гексахлорана на вредителей. Гегенава Г. В.** (ჰექსაქლორანის პრეპარატების მავნებლებზე შემდგომი მოქმედების საკითხისათვის. გ ე გ ე ნ ა ვ ა გ.), საქ. სსრ მეცნ. აკად. მცენარეთა დაცვის ინ-ტ-ის შრ., 1954, X ტ., 289—297. Тр. Ин-та защиты растений АН ГрузССР, 1954, **10**, 289—297 (груз.; рез. русск.)

**34960. Судьба γ-ГХЦГ в нормальных и устойчивых комнатных мухах. II. Брадбери, Станден** (The fate of γ-benzene hexachloride in normal and resistant houseflies. II. Bradbury F. R., Standen H.), J. Sci. Food and Agric., 1956, **7**, № 6, 389—396 (англ.)

Проведено радиохим. изучение судьбы 4 изомеров ГХЦГ в нормальных и устойчивых мухах. Мух экспонировали в анестезированном виде на пленке ГХЦГ в закрытой колбе или в чашках Петри с бумагой, пропитанной ГХЦГ. Обработанных мух реанестезировали, удаляли с обработанной поверхности, хранили по 20 мух в 100-*мл* закрытой конич. колбе, мух препа-

рировали и определяли содержание ГХЦГ отдельно в голове, груди и брюшке (лапки и крылья причисляли к груди) насекомого после и до хранения. Измельченные части мух экстрагировали $CCl_4$ и водой. Как было установлено, ГХЦГ в мухах переходит в водорастворимые метаболиты, причем в устойчивых мухах метаболизм протекает быстрее. α- и γ-изомеры метаболизируются очень легко, δ — труднее и β — совсем трудно. Смерть устойчивых и нормальных мух наступает в результате отравления γ-изомером. Определение радиоактивности абсорбированного ГХЦГ и его метаболитов проводили, либо сжигая образец (в случает экстракции $CCl_4$) до $CO_2$, либо окисляя (в случае водорастворимого экстракта) персульфатом в присутствии $AgNO_3$ до $CO_2$. Полученный газ превращали в $BaCO_3$ и производили отсчет. Сообщение I см. РЖХим, 1955, 49404. К. Швецова-Шиловская

**34961. Дополнительные испытания линдана в воске для натирки полов для борьбы с чешуйницей. Беккел** (Further tests of lindane in floor wax for the control of silverfish (*Thysanura*). Beckel W. E.), J. Econ Entomol., 1956, 49, № 2, 271—272 (англ.)

При помещении чешуйниц *(Thysanura)* на поверхность, обработанную воском с добавкой 1% или 5% линдана (I) в виде масляного р-ра или порошка для суспензии, 50%-ная интоксикация насекомых достигалась при кратковременном контакте их с обработанной поверхностью в течение $>24$ мин. В некоторых случаях признаки интоксикации не проявлялись в течение 3 суток. Интоксикация насекомых при постоянном контакте с ядом на свежеобработанных поверхностях наступала в течение 1 часа независимо от конц-ии I, а при подсадке через 7 дней после обработки — через 20—24 часа. Опыты проводились при исключении фумигационного действия I, которое явилось причиной завышенных результатов смертности в предыдущих опытах автора. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 7363. Б. Акимов

**34962. Механизм устойчивости к ДДТ. Рёйтер, Коэн, Мехоулам, Калушинер, Тахори** (On the mechanisms of DDT-resistance. Reuter S., Cohen S., Mechoulam R., Kaluszyner A., Tahori A. S.), Riv. parassitol., 1956, 17, № 2, 125—127 (англ.)

На мухах, умеренно и высокоустойчивых к ДДТ, изучен синергизм между карбинолами общей ф-лы $(n\text{-}XC_6H_4)_2C(OH)CF_3$, где X—Cl (I), Br, F, $CH_3O$ (II) и $CH_3$, и аналогами ДДТ общей ф-лы $(n\text{-}YC_6H_4)_2CHCCl_3$, где Y — Cl, Br, F, $CH_3O$ и $CH_3$. Карбинолы, за исключением II, токсичны для мух. Наиболее активен I. Аналоги ДДТ более чувствительные к энзиматич. дегидрохлорированию, лучше синергизуются. Это подтверждает предположение о том, что механизм действия карбинолов состоит в подавлении энзима, дегидрохлорирующего ДДТ и его аналоги. Синергисты не снимают полностью устойчивость мух к ДДТ. К. Бокарев

**34963. Эффективность действия ДДТ и гексахлорана на клеверного долгоносика. Фирсов** (Ефективність дії ДДТ І гексахлорану на конюшинового довгоносика. Фирсов І. Г.), Наук. зап. Черкаськ. держ. пед. Ін-ту, 1954, № 6, 69—77 (укр.)

**34964. Дальнейшее изучение влияния почвенных обработок инсектицидами на величину остатков и качество плодов земляники. Джириско, Эванс, Берридж, Брайант** (Further studies on the effects of soil treatments with insecticides on residues and fruit quality of strawberries. Gyrisco George G., Evans W. G., Burrage R. H., Briant Alice M.), J. Econ. Entomol., 1955, 48, № 6, 700—703 (англ.)

При обработке почвы альдрином (I), дильдрином (II), линданом (III) или гептахлором (IV) в дозах 1,12—4,48 *кг/га* действующего начала в период, предшествующий посадке земляники, свежезамороженные плоды, собранные с этих участков, обладали удовлетворительным вкусом и запахом. Плоды с участков, обработанных I, обладали явным, но не отталкивающим привкусом, а с участков, обработанных II, III или IV, по вкусу не отличались от контрольных. В свежезамороженных плодах кол-во остатков инсектицидов, определявшееся хим. и биологич. методами, не превышало 0,1 *мг/кг*. Ю. Фадеев

**34965. Поглощение кислорода устойчивыми и чувствительными комнатными мухами. Линь, Ричардс** (Oxygen consumption of resistant and susceptible house flies. Lin Sping, Richards A. Glenn), J. Econ. Entomol., 1955, 48, № 5, 627—628 (англ.)

Изучена скорость поглощения кислорода восприимчивой расой и устойчивым к ДДТ и к группе хлорорганич. инсектицидов расами комнатных мух. Существенной разницы не отмечено, хотя мухи последней расы проявляют тенденцию к менее интенсивному поглощению $O_2$ в сравнении с первыми двумя. Ю. Фадеев

**34966. Полевые испытания ларвицидов в борьбе с *Culex pipiens fatigans* и биоэкология этих комаров. Рид** (Field trials of larvicides for use against *Culex pipiens fatigans*, with a note on the life-cycle of this mosquito. Reid J. A.), Ann. Trop. Med. and Parasitol., 1956, 50, № 2, 129—136 (англ.)

В борьбе с личинками и взрослыми комарами в полевых опытах испытаны ДДТ, ГХЦГ, дильдрин (I) и антималярийное масло (II). Лучшие результаты получены при использовании II в норме 366 *л/га*. ГХЦГ и I эффективны только против личинок. Е. Андреева

**34967. Действие системного инсектицида — продажного октаметилпирофосфорамида (шрадан) на *Idiocerus atkinsoni* Lethierry (Homoptero Jassidae). Де, Датта** (Effect of commercial Octamethylpyrophosphoramide (Schradan), a systemic insecticide, on the mango hopper *Idiocerus atkinsoni* Lethierry. (*Homoptera: Jassidae*). De R. K., Dutta D. K.), Indian J. Hortic., 1955, 12, № 4, 165—172 (англ.)

*Idiocerus atkinsoni* и *Iniveosparsus clypealis* причиняют большой вред деревьям манго в Индии. В борьбе с *I. atkinsoni* методом опрыскивания испытан в лабор. условиях системный инсектицид пестокс-III (I) в виде 0,2, 0,3, 0,4 и 0,5%-ных водн. р-ров. Лучшие результаты получены с 0,4%-ным р-ром I. Обмывание водой опрыснутых р-ром I листьев не снижает эффективность инсектицида. Е. Андреева

**34968. Применение в борьбе с вредителями маслин паратиона и содержание его в оливковом масле. Питанца** (Lotta antidacica condotta a mezzo di parathion e residui di questo nell'olio. Pitanza Matteo), Tecn. agric., 1954, 6, № 11-12, 343—354 (итал.)

См. РЖХим, 1956, 7358. Л. Яновская

**34969. Действие паров паратиона. Франсен, Керссен, Бирман-Пау** (Dampwerking van parathion. Fransen J. J., Kerssen M. C., Bierman-Pauw E.), Tijdschr. plantenziekten, 1955, 61, № 6, 181—187 (голл.; рез. англ.)

Проведены предварительные испытания паров паратиона (I) на амбарном долгоносике. Жуков помещали в атмосферу паров, полученных испарением I с поверхности чашки Петри при 20, 25 и 30°. Опыты проводили в закрытом стеклянном сосуде высотой 23 *см*. Установлено, что пары I тяжелее воздуха и оседают; конденсация происходит на стенках и дне сосуда. Для получения равных $LD_{50}$ потребовалась экспозиция: 30° 10 час., 25° 25 час., 20° 38 час. Результаты биологич.

испытаний согласуются с полученными ранее Шрадером данными об упругости паров **I** при 20 и 30°.
М. Галашина

**34970. Малатион в борьбе с клещом** ***Bdellonyssus sylviarum*** (C. и F.). **Хардинг** (Malathion to control the northern fowl mite. Harding Wallace C.), J. Econ. Entomol., 1955, **48**, № 5, 605—606 (англ.)

При обработке подстилочного материала 4%-ным дустом малатиона (I) в дозе 244 *г/м²* и 122 *г/м²* и помещении такой подстилки в гнезда получен высокий эффект в борьбе с клещом *Bdellonyssus sylviarum* (C и F) на курах в течение 1—4 дней после обработки. При большой зараженности клещом петухов эффективна лишь индивидуальная обработка птицы I.
Ю. Фадеев

**34971. Эффективность фосфорорганических препаратов против главных вредителей цитрусовых. Новицкая Т. Н.** (ფოსფორ-ორგანული პრეპარატების ეფექტურობა ციტრუსოვანთა მთავარი მავნებლების წინააღმდეგ. ნოვიცკაია ტ.), საქ. სსრ მეცნ. აკად. მცენარეთა დაცვის ინტ-ის შრ., 1954, X ტ., 133—140, Тр. Ин-та защиты растений АН ГрузССР, 1954, **10**, 133—140 (груз.: рез. русск.)

**34972. Роль акарицидов в изучении переносчиков вирусов. Вулф** (Acaricides in insect vector virus research. Wolfe H. R.), J. Econ. Entomol., 1955, **48**, № 6, 749—750 (англ.)

Акарициды хлорбензилат (I), метилхлорбензилат, (1,8 *г/л* 25%-ного порошка для суспензии) и митокс (II) (3,0 *г/л* 20%-ного порошка) не оказывают токсич. действия на цикад и тлей в тепличных условиях, когда эти препараты используют для борьбы с паутинными клещами при нежелательности повреждения насекомых — переносчиков вирусов. Опрыскивание I до 2,4 *г/л* и II до 4,8 *г/л* не оказывали существенного влияния на выживаемость личинок и взрослых цикад, *Colladonus geminatus* (Van D.), которые использовались в качестве переносчиков вирусов в бóльшей мере, чем другие виды. Вылупление личинок из яиц также существенно не изменилось. Все акарициды в приведенных конц-иях не фитотоксичны для большинства изученных видов растений: горох, априкот, разные виды вишни, сеянцы яблонь, люцерна, сельдерей, астры, табак, дурман. Только два вида физилиса слегка повреждались **II**. **I** и **II** вызывали сильные ожоги огурцов.
Ю. Фадеев

**34973. Борьба с вирусными болезнями картофеля с помощью инсектицидов. Бродбент, Берт, Хиткот** (The control of potato virus diseases by insecticides. Broadbent L., Burt P. E., Heathcote G. D.), Ann. Appl. Biol., 1956, **44**, № 2, 256-273 (англ.) См. РЖХим, 1956, 75581.

**34974. Генетическое изучение устойчивости к ДДТ и никотинсульфату** ***Drosophila virilis*. Осима, Хироёси** (Genetic studies of resistance to DDT and nicotine sulfate in *Drosophila virilis*. Oshima Chozo, Hiroyoshi Toshiki), Ботю кагаку, Scient. Insect Control, 1956, **21**, № 3, 65—70 (англ.; рез. япон.)

Исследованы устойчивые к ДДТ и никотинсульфату (I) *D. virilis*. Степень устойчивости определяли, экспонируя женские особи *D. virilis* на фильтровальной бумаге, пропитанной **I** (25 *мг/см²*) в течение 24 час. при 75% влажности и 25°. Найдено, что гены, от которых зависит устойчивость к ДДТ и **I**, располагаются на 2-й и 5-й хромосомах. К. Швецова-Шиловская

**34975. Опыты в теплице по борьбе со свекловичной цикадкой. Халлок, Дин** (Greenhouse tests on control of the beet leafhopper. Hallock H. C., Deen O. T.), J. Econ. Entomol., 1956, **49**, № 1, 123-126 (англ.)

Для борьбы с цикадкой *Circulifer tenellus* (Bak.) — переносчиком вирусного заболевания ломкой фасоли — испытано 33 химиката. Булан, колорадо 9, ДДТ, шрадан и ТДЭ показали лучший эффект. Аллетрин, хлордан, гептахлор, ДФДТ, пертан, токсафен, валон, арамит, пиролан и некоторые другие менее активны.
Е. Гранин

**34976. Испытание контактных химикатов против древесницы въедливой** (*Zeuzera pyrina* L.). **Афиногенков М. А.**, Бюл. науч.-техн. информ. Укр. н.-и. ин-т лес. х-ва и агролесомелиор., 1956, февр., 23—25

Против *Zeuzera pyrina* L. методом опыливания и опрыскивания испытаны 5,5%-ный дуст ДДТ (I), 12%-ный дуст ГХЦГ (II), эффузан (III), тиофос (IV), гезароль НИУИФ-101 3% + хлортен 1%, IV + + 0,51, ММЭ (минерально-масляные эмульсии), **I** и **II**, антроль, антроль 5, С-20, суспензия I и р-ры технич. **I** и **II** в соляровом масле (V). Испытания проводились в садках, изготовленных из марли, стекла и деревянных планок, размером 25 × 25 ×35 *см*. В садки помещались стеклянные стаканы или металлич. банки емк. 150—200 *см³*, наполненные влажной землей, в которые вставлялись свежие побеги ясеня. Испытания показали, что наибольшую интенсивность отмирания бабочек в садках (в днях) дают: а) при опыливании: 12%-ный дуст **II** 0,5; **III** 2,0—1,0 и **IV** 3,0—2,0, при норме расхода соответственно 20 и 30 *кг/га*; б) при опрыскивании: р-р **II** в **V** 1,0; р-р **I** в **V** 1,5—1,0; в конц-ии 4—5% при норме расхода соответственно 100 и 150 *л/га*. Против гусениц 1-го возраста наилучшие результаты (99—100% смертности) дали р-ры технич. **I** и **II** в **V** в конц-ии 4—5% при норме расхода 50 *л/га*.
Л. Вольфсон

**34977. Дальнейшие испытания ДДТ в смеси пиретринов с пиперонилбутоксидом против притворяшки. Уоттерс, Селлен** (Further tests with DDT and pyrethrins-piperonyl butoxide against the hairy spider beetle. Watters F. L., Sellen R. A.), J. Econ. Entomol., 1956, **49**, № 2, 280—281 (англ.)

Обработка амбаров 5%-ной эмульсией ДДТ в дозе 4 *л*/100 *м²* эффективна против притворяшки (*Ptinus villiger* (Reit.)). Смесь пиретринов с пиперонилбутоксидом в дозах, меньших, чем обычно рекомендуемые, дает неудовлетворительные результаты.
К. Бокарев

**34978. Инсектициды для борьбы с вишневой мухой. Кокс** (Insecticides cor cherry fruit fly control. Cox James A.), J. Econ. Entomol., 1955, 48, № 5, 575—576 (англ.)

Паратион (I), ЭПН (II) и диазинон (III) эффективны против вишневой мухи (ВМ) *Rhagoletis cingulata* (Loew.). Раздельное опрыскивание сначала арсенатом Pb и затем двукратно **I**, **II** или **III** через недельные интервалы дает прекрасный эффект. Опрыскивание **I** более эффективно в сравнении с малатионом (IV) при высокой зараженности ВМ. Опрыскивание **I**, **II**, **III** и **IV**, по-видимому, вполне эффективно против личинок внутри плодов. Предварительные опыты с обработкой почвы хлорданом и дильдрином не дали высокого эффекта в борьбе с ВМ.
Ю. Фадеев

**34979. Заметки о биологии и борьбе с долгоносиком** ***Pseudocneorhinus bifasciatus*. Смит** (Notes on the biology and control *Pseudocneorhinus bifasciatus*. Smith Floyd F.), J. Econ. Entomol., 1955, **48**, № 5, 628—629 (англ.)

Изучена эффективность пирофиллитовых дустов альдрина (1—2,5%) (I), хлордана (1—5%) (II), ДДТ (10%), дильдрина (1—2,5%) (III), эндрина (1—2,5%) (IV), гептахлора (1—5%) (V), изодрина (1—2,5%) (VI), линдана (1—2,5%) (VII), малатиона (1—4%) (VIII), метоксихлора (10%) (IX), паратиона (1—2,5%) (X) и токсафена (10%) (XI) против дол-

гоносика *Pseudocneorhinus bifasciatus* в садковых опытах. ДДТ, **IV**, **VII**, **IX** и **XI** в испытанных конц-иях не токсичны. **I**, **II**, **V**, **VI**, **VIII** и **X** вызывали 100%-ную гибель жуков в миним. конц-ии 2,5%, а **III** — 1%. **I** и **II** в конц-ии 1% давали 83,3%-ную смертность жуков. Все эффективные дусты вызывали гибель насекомых на протяжении 8—12 дней. Однако **I**, **III** и **V** парализовали насекомых в течение первых 6 час., и они гибли, не питаясь на листьях. **II**, **VI**, **VIII** и **X** вызывали паралич в период от 4 до 6 дней и насекомые продолжали питаться. Чтобы предотвратить откладку яиц, необходимо проводить ранние обработки, так как при обработке в августе на следующий год появились молодые жуки. Ю. Фадеев

34980. **Методы обработки мешочков-изоляторов на сорго для борьбы с насекомыми. Дамс, Сиглингер, Гатри** (Methods of treating sorghum selfing bags for insect control. Dahms R. G., Sieglinger J. B., Guthrie W. D.), J. Econ. Entomol., 1955, **48**, № 5, 568—572 (англ.)

Применение бумажных мешочков-изоляторов на соцветиях сорго с целью обеспечить самоопыление создает идеальные условия для развития тли *Rhopalosiphum maidis* Fitch и хлопковой совки *Heliothis armigera* (Hbn.). Для борьбы с этими насекомыми изучено несколько инсектицидов (И) и разные методы обработки. Некоторые И дают хороший эффект при опыливании ими мешочков изнутри или при опыливании соцветий перед одеванием мешочков. Однако эти методы практически мало пригодны вследствие большой трудоемкости. Основные опыты проводились путем пропитки мешочков эмульсиями И. ДДТ в дозе 133 *мг* или более на 1 мешочек дает прекрасные результаты против совки, но приводит к увеличению тлей. Гептахлор (**I**), альдрин (**II**), дильдрин, линдан (**III**) и метацид так же эффективны против совки. Токсафен дает хороший эффект против совки в дозе 290 *мг* и выше на мешочек. ГХЦГ, **I**, **II**, **III**, ТЭПФ и деметон дают удовлетворительный эффект против тлей, однако ГХЦГ и **III** вызывают повышенную стерильность сорго. **II** и **I** дают удовлетворительный эффект против обоих вредителей и незначительно повышают стерильность. При нанесении конц. р-ра **II** на внутреннюю поверхность мешка в виде полосок в дозе 72 *мг* на 1 мешок получен высокий эффект против обоих вредителей. Ю. Фадеев

34981. **Борьба с капустной мухой на поздней капусте. Дейвис, Суэнсон, Паттерсон** (Cabbage maggot control in late cabbage. Davis A. C., Swenson K. G., Patterson M. E.), J. Econ. Entomol., 1954, **47**, № 3, 475—479 (англ.)

34982. **Борьба с луковой мухой на семянниках лука в долине Коннектикута. Тозлоский** (Control of onion maggot on seed sets in the Connecticut valley. Tozloski A. H.), J. Econ. Entomol., 1954, **47**, № 3, 494—497 (англ.)

34983. **Борьба с насекомыми на люцерне в штате Висконсин. Медлер** (Control of common alfalfa insects in Wisconsin. Medler J. T.), J. Econ. Entomol., 1955, **48**, № 6, 718—723 (англ.)

В борьбе с группой вредителей на люцерне, главными из которых являются картофельная цикадка, клопы и саранчевые, изучено опрыскивание эмульсиями следующих препаратов (в скобках приведены дозировки по действующему началу в *кг/га*): альдрин (0,28) (**I**), хлордан (1,12) (**II**), ЦС-728 (1,12) (**III**), ДДТ (0,56—1,12), дильдрин (0,28) (**IV**), дилан (1,12) (**V**), гептахлор (0,28) (**VI**), линдан (0,28) (**VII**), метоксихлор (1,12—2,24) (**VIII**), паратион (0,18—0,56) (**IX**), пертан (0,56—1,12) (**X**), систокс (0,28) (**XI**), токсафен (0,56—1,56) (**XII**), булан (1,12) (**XIII**), шрадан (1,12) (**XIV**), пролан (1,12) (**XV**), ГХЦГ (0,28), ЦПР (0,11—0,22) (**XVI**), эндрин (0,11—0,22) (**XVII**), изодрин (0,22—0,44) (**XVIII**), диазинон (0,56—1,12), препарат 4124 (0,56—1,12) (**XIX**), хлортион (0,56—1,12) (**XX**), малатион (0,7) (**XXI**) и смеси ДДТ + **IV** (0,56 + 0,14), ДДТ + **XII** (0,56 + 0,84), ДДТ + **II** (0,56 + 0,56), ДДТ + **I** (0,56 + 14), ДДТ + **VI** (0,56 + + 0,14), **IX** + **I** (0,14 + 0,14), **IX** + **VI** (0,14 + 0,14), **XX** + **I** (0,56 + 0,14), **XX** + **VI** (0,56 + 0,14), **XX** + **I** (0,7—0,14) и **XXI** + **VI** (0,7 + 0,14). Ни один из изученных инсектицидов в отдельности, кроме **IX**, не обладает высокой эффективностью против всего комплекса вредителей люцерны. Однако **I**, ДДТ, **IV**, **VI**, **VIII**, **IX**, **XI** и **XII** дают лучшие результаты, чем остальные. ДДТ неэффективен против саранчи. **IV**, **VI** и **I** малоэффективны против цикад, а **VIII** и **X** — против клопов. Смеси ДДТ и **IV** наиболее подходящи для обработок против всего комплекса вредителей, рассчитанных на продолжительный эффект, когда нужно получить семена люцерны. Близкие результаты дают также смеси ДДТ с **I**, **XII**, или **XI**. **IX** действует на всех вредителей, но его действие кратковременно, кроме того, **IX** не может быть рекомендован из-за высокой токсичности. Ю. Фадеев

34984. **Борьба с сосновой цикадкой** *Aphrophora parallela* (Say) **и сосновым минером** *Exoteleia pinifoliella* (Chamb.). **Керр** (Control of the pine spittlebug and the pine needle miner. Kerr T. W., Jr), J. Econ. Entomol., 1956, **49**, № 3, 426 (англ.)

Полная гибель нимф *Aphrophora parallela* (Say) получена при опрыскивании (в скобках указана доза в *кг/100 л*): водн. суспензиями ДДТ (0,242), метоксихлором (**I**) (0,242), малатионом (**II**) (0,121), дильдрином (**III**) (121) и линданом (**IV**) (0,065 и 0,121). Опрыскивание **III** (0,065 и 0,121) в период отрождения минеров *Exoteleia pinifoliella* (Chamb.) более эффективно, чем обработка ДДТ (0,121 и 0,242) и **I** (0,242); **IV** (0,065 и 0,121) не эффективен. А. Седых

34985. **Уменьшение остатков инсектицидов на недозрелых плодах томата. Вулфенбаргер, Ван-Мидделем** (Reductions of insecticidal residue on mature green-wrap tomatoes. Wolfenbarger D. O., Van Middelem C. H.), Econ. Entomol., 1955, **48**, № 6, 744—746 (англ.)

При опрыскивании томатов эмульсиями и суспензиями препаратов ДДТ (1,4 *кг/га*), деметон (3,7 *кг/га*), дилан (23,2 *кг/га*), ЭПН (1,78—3,14 *кг/га*), малатион (18,7 *кг/га*), паратион (0,78—3,24 *кг/га*) и ТДЕ (8,18 *кг/га*) и их комбинациями через 3—4 часа после обработки на плодах во всех случаях остатки инсектицидов не превышали 2 *мг/кг*. Через 2, 3, 6, 7 или 14 дней кол-во остатков соответственно уменьшалось. Обнаружена полулогарифмич. зависимость между кол-вом остатков на плодах и временем, прошедшим после обработки. Ю. Фадеев

34986. **Сравнение методов испытаний суспензионной способности для вододиспергируемых инсектицидных порошков. Гуден, Рингел** (Comparison of suspensibility test methods for water dispersible insecticide powders. Gooden E. L., Ringel S. J.), J. Agric. and Food Chem., 1956, **4**, № 3, 244-248 (англ.)

Сравниваются 5 методов определения суспензионной способности конц. смачивающихся инсектицидных порошков (ИП). Все методы основаны на отборе образца суспензии на определенной глубине, через определенный промежуток времени оседания и определения в нем конечной конц-ии ИП. Принципиальное различие методов заключается в использовании различной измерительной аппаратуры, времени оседания, глубины отбора пробы, т-ры воды и нормы оседания ИП, выражаемые конечной предельно мимин. конц-ией ИП. Дается подробное описание каждого метода, а также конечная и начальная конц-ии

ИП для каждого из них. Приводится графич. материал, дающий зависимость изменения процента и скорости оседания ИП за различные промежутки времени. Установлено, что для точного сравнения скорости оседания ИП все определения должны проводиться при одной и той же т-ре. Показана возможность замены всех 5 методов одним основным методом — WHO. Первоначальная конц-ия для метода WHO выбирается в зависимости от анализируемых ИП; так для ИП ДДТ, хлордана, малатиона и метоксихлора она равна 2,5%; дильдрина 0,625%; v-изомера ГХЦГ и диазинона 0,5%. Б. Акимов

**34987. Анализы инсектицидов: нормы и методы. Мартин** (The analysis of insecticides: specification and methods. Martin J. T.), J. Sci. Food and Agric., 1956, 7, № 1, 1—2 (англ.)

Обзор работы Министерства сельского хозяйства Англии по разработке стандартов на пестициды. К. Бокарев

**34988. Метод частичного исключения поверхности для определения линдана биологическим методом. Давыдов, Лог** (A surface aliquot masking technique for the bioassay of lindane. Davidow Bernard, Laug Edwin P.), J. Econ. Entomol., 1955, 48, № 6, 659—661 (англ.)

Метод биологич. определения линдана (I) на загрязненных им поверхностях основан на определении смертности мух, помещаемых на различные по площади участки поверхности, содержащей I. Смертность мух пропорциональна площади поверхности, загрязненной I, и, в пределах точности биологич. метода, кол-во инсектицида, распределенного на малой поверхности, дает тот же эффект, как и равное кол-во, но распределенное на большей площади. Ю. Фадеев

**34989. Хроматография на бумаге некоторых фосфорорганических инсектицидов. V. Превращение фосфорорганических соединений в ингибиторы холинэстеразы in vitro с помощью N-бромсукцинимида и ультрафиолетового света. Кук** (Paper chromatography of some organic phosphate insecticides. V. Conversion of organic phosphates to in vitro cholinesterase inhibitors by N-bromosuccinimide and ultraviolet light. Cook J. W.), J. Assoc. Offic. Agric. Chemists. 1955, 38, № 3, 826—832 (англ.)

Фосфорорганические инсектициды хроматографировали по методу, описанному Куком (РЖХим, 1955, 4644). Полоски бумаги до или после хроматографирования опрыскивали р-ром N-бромсукцинимида (0,09 *г* в 50 *мл* метилхлороформа и разб. перед употреблением 1 : 1 метилхлороформом). Затем полоски подсушивали, чтобы улетучилась к-та (очевидно, HBr), которая могла образоваться из N-бромсукцинимида, и определяли in vitro положение пятен ингибиторов на полосках по методу, описанному ранее (РЖХим, 1956, 26217). В результате бромирования образуются продукты, более растворимые в воде, чем исходные. При облучении лент с нанесенными инсектицидами перед хроматографированием УФ-светом также образовывались энергичные ингибиторы. По описанному методу хроматографированы инсектициды: систокс, паратион, диазинон, сульфатэпф, ТЭПФ, триэтилтиофосфат, метилпаратион, хлортион, малатион, ЭПН, ОМПА, диптерекс, каждый из которых дал на хроматограммах по нескольку характерных пятен, содержащих ингибитор холинэстеразы. Сообщение IV см. РЖХим, 1956, 5621. Ю. Фадеев

**34990. Загрязнение пищи и воздуха парами линдана. Сиакотос** (Contamination of food and air by lindane vapor. Siakotos A. N.), J. Econ. Entomol., 1956, 49, № 2, 212—214 (англ.)

**34991. Влияние фумигации акрилнитрилом на диапаузу мухи. Лингрен, Гаммон** (Effect of acrylonitrile fumigation on diapause in the walnut husk fly. Lindgren David L., Gammon Cyril), J. Econ. Entomol., 1955, 48, № 6, 752—753 (англ.)

Фумигация акрилонитрилом куколок мухи *Rhagoletis completa* Cress, повреждающей кожуру грецкого ореха, дает 56% смертности при дозе 40—48 *г/м*³; при меньших дозах смертность невелика или практически отсутствует. Из оставшихся в живых куколок, подвергшихся фумигации, мухи выходят быстрее, чем в контроле. Ю. Фадеев

**34992. Защита окрашенных поверхностей от разрушения грибами. Ланг, Кленс** (How research is preventing fungus from destroying paint films. Lang John F., Klens Paul F.), Canad. Paint and Varnish Mag., 1956, 30, № 2, 16—17, 32—38 (англ.)

На наружной поверхности красок (К) развивается *Pullularia pullulans*, на внутренней — различные виды *Aspergilli, Penicillia, Alternaria, Curvularia* и др. Рост грибов (Г) изменяет цвет и нарушает прочность окрашенной пленки. Растительные масла, наличие в пигменте $MgSiO_3$, pH 4,5—6,5, высокая влажность благоприятствуют росту Г. Наличие в пигменте ZnO и $CaCO_3$, полимеризованные нагреванием масла, и хорошее затвердевание пленки тормозят рост Г. Описан метод оценки стойкости К, содержащих фунгицид (Ф), к действию Г. Ф для К должен обладать одновременно бактерицидным действием, быть экономичным, бесцветным, стабильным, эффективным в небольших конц-иях для большого числа микроорганизмов, не токсичным для теплокровных, не изменять свойств К, не придавать окрашенной поверхности неприятного запаха. Ф, отвечающий всем этим требованиям, не найден. В Канаде и США применяют с этой целью фенилмеркурпроизводные (I), хлорированные фенолы (II), главным образом тетра-(III) и пентахлорфенол. Как показали опыты, 3%-ная добавка III оказалась мало эффективной после года экспозиции на открытом воздухе. Применяют также смеси I и II, салициланилид в конц-ии 5—8%, растворимую форму 8-оксихинолята Cu в конц-ии 5—10%. Различные Г обладают неодинаковой устойчивостью к Ф. С. Иванова

**34993. Опыт применения гербицидов в борьбе с сорняками на посевах злаков. Бабаев, Рожановский** (Дәнли биткиләрин алаг отлары илә мубаризәдә һорбисидләрдән истифадә этмәк тәвр бәси. Бабаев Г., Рожановски С.), Азәрб. сосялист кәнд. тәсәрруфаты. 1954, 3, 39 (азерб.)

**34994. Сравнительное изучение гербицидного действия синтетических ростовых веществ 2,4-Д и 2 М, 4 Х. Шмидт** (Vergleichende Untersuchungen über die herbizide Wirkung der synthetischen Wuchsstoffe 2,4-D und MCPA. Schmidt Oskar), Mitt. Biol. Zentralanst. Land- und Forstwirtsch., 1954, № 77, 1—119 (нем.)

**34995. Зависимость между содержанием фторидов в атмосфере и повреждением гладиолуса и сосны вида** *Ponderosa.* **Адамс, Шоу, Гнадь, Копп, Мейхью, Йоркс** (Relationship of atmospheric fluoride levels and injury indexes on gladiolus and ponderosa pine. Adams Donald F., Shaw C. Gardner, Gnagy Richard M., Koppe Robert K., Mayhew Delbert J., Yerkes William D., Jr), J. Agric. and Food Chem., 1956, 4, № 1, 64—66 (англ.)

Установлена линейная зависимость площади ожога листвы от конц-ии фторидов в атмосфере. Гладиолус рекомендован в качестве растения-индикатора на содержащиеся в атмосфере фториды. Он оказался значительно чувствительнее сосны вида *Ponderosa.* К. Кузнецова

---

**34996 К. Органические инсектициды. Химия и характер действия. Меткаф** (Organic insecticides: their

chemistry and mode of action. Metcalf Robert Lee. New York — London, Intersc. Publ., 1955, x, 392 pp., 68 sh.) (англ.)

---

**34997 П. Инсектицидный препарат для окуривания и способ изготовления из него патронов** (Middel til bekaempelse af skadelige organismer ved rygning og fremgangsmåde til fremstilling af formstykker med et indhold af dette middel) [Waeco Ltd]. Дат. пат. 80956, 7.05.56

Инсектицидный препарат для окуривания состоит из смеси испаряющегося при нагревании инсектицида (И) (напр., ДДТ или ГХЦГ), уротропина (У) и кислородсодержащего неорганического соединения (НС) (напр., $KClO_3$, $KClO_4$ или $KNO_3$). Весовое соотношение И к У + НС находится в пределах от 1 : 1 до 3,5 : 1, а отношение НС к У 0,75 : 1—5,0 : 1, преимущественно 2,4 : 1. В состав препарата входит 5—30% инфузорной земли или каолина или другого инертного материала, снижающего взрывчатость смеси. Для получения цилиндрич. патронов 100 *г* смеси смешивают с 10 *мл* 1%-ного водн. или спирт. р-ра аравийской камеди, формуют и сушат при 30—40°. К. Герцфельд

**34998 П. Повышение урожая плодов. Руге, Хейденрейх** (Verfahren zur Erhöhung des Fruchtertrages. Ruge Ulrich, Heidenreich Erich) [Emanuel Merck, offene Handels. Ges.]. Пат. ФРГ 941396, 12.04.56

Для повышения урожая плодов обрабатывают растения туманом, полученным из водн. р-ра чистых изомеров ГХЦГ или их смеси, или опрыскивают этим р-ром цветы. При получении водн. р-ров или тонких водн. суспензий препаратов ГХЦГ применяют в-ва, способствующие растворению, смачиватели, прилипатели, а также ростовые в-ва. Конц-ия ГХЦГ такова, что он не оказывает заметного инсектицидного действия. Трехкратная обработка бобов р-ром, содержащим 50 *мг* ГХЦГ в 1 *л* при дозе 4,5 *л* на 60 растений, дала прибавку урожая на 8—24% в зависимости от взятого изомера. Урожай томатов, дважды обработанных таким образом, был выше, чем томатов, не обработанных или обработанных 2,4-Д. А. Грапов

**34999 П. Метод получения водных дисперсий пестицидов. Гётте** (Verfahren zur Herstellung wäßriger, zur Schädlingsbekämpfung geeigneter Dispersionen. Götte Ernst) [DEHYDAG Deutsche Hydrierwerke G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 921420, 16.12.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 23, 5402 (нем.)]

Водные дисперсии пестицидов (П), содержащих ди- и трихлорметильные или дихлорметиленовые группы [напр. 1,1-дифенил-2,2,2-трихлорэтан, 1,1-бис-(4-оксифенил)-2,2,2-трибромэтан, 1,1-дифенил-2,2-дихлорэтилен, 1,1-бис-(4-хлорфенил)-2,2-дихлорэтилен] получают растворением П в спиртах, эфирах или кетонах с последующим переводом в водн. дисперсию посредством анионоактивных в-в (напр., сульфожирных спиртов) с добавкой природных смол или солей природных смоляных сульфокислот. А. Грапов

**35000 П. Способ получения О,О-диметил-О-(4-нитро-3-хлорфенил)-тиофосфата. Шрадер** (Verfahren zur Herstellung von O,O-Dimethyl-O-4-nitro-3-chlorphenyl-thiophosphat. Schrader Gerhard) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 921870, 30.12.54 [Chem. Zbl. 1955, **126**, № 20, 4681 (нем.)]

Указанный тиофосфат, являющийся средством для борьбы с вредителями, получают реакцией О,О-диметил хлортиофосфата с 4-нитро-3-хлорфенолом. В. Красева

**35001 П. Промышленный продукт на основе тетраэтилпирофосфата и способ его производства. Хан, Гарнье** (Produit industriel à base de pyrophosphate de tétraéthyle et son procédé de fabrication. Jean J., Garnier G.), [État Français]. Франц. пат. 1092956, 28.04.55 [Mém. poudres, 1955, **37**, 553—555 (франц.)]

Продукт с высоким содержанием $(C_2H_5)_4P_2O_7$ и обладающий высоким инсектицидным действием получают барботированием $COCl_2$ в $(C_2H_5)_3PO_4$ при 100—140°, предпочтительно при 130°. 32 *г* $COCl_2$ пропускают в течение ~2 час. с помощью газораспределителя в 36,4 *г* $(C_2H_5)_3PO_4$ при 130±3°, после чего прекращают нагрев и через реакционную смесь пропускают в течение 30 мин. струю сухого воздуха с целью удаления из нее летучих в-в и завершают процесс нагреванием смеси 1 час при 55—60°/20—25 *мм*. Выход 28—29 *г* светло-желтой густой жидкости, $n^{25}D$ 1,4160—1,4180, $d_{25}^4 \cong 1{,}19$, содержание P = 21,5—22%. При непосредственной перегонке сырого продукта под вакуумом (в аппарате, снабженном короткой колонкой из обыкновенной трубки без насадки), получают 20,3 *г* $(C_2H_5)_4P_2O_7$, т. кип. 87—92°/0,02 *мм*, $n^{25}D = 1{,}4177$, $d_{25}^4 = 1{,}1878$, P = 21,7%. Опыты над *Gryllulus domesticus* (обоих полов) с водн. р-рами, содержавшими 0,75 *г/л* чистого продукта (погружение насекомых в р-э на 1 мин. при 25°), показали, что эти продукты обладают практически таким же инсектицидным действием, как синтетич. чистый $(C_2H_5)_4P_2O_7$ (т. кип. 93—97°/0,04 *мм*, $n^{25}D = 1{,}4169$, $d_{25}^4 = 1{,}1814$, P = 21,6%). Я. Кантор

**35002 П. Метод получения нейтральных эфиров дитиофосфорной кислоты. Лоренц, Шрадер** (Verfahren zur Herstellung von neutralen Estern der Dithiophosphorsäure. Lorenz Walter, Schrader Gerhard) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 917668, 9.09.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 19, 4440 (нем.)]

Нейтральные эфиры дитиофосфорной к-ты получают конденсацией щел. солей О,О-диалкиодитиофосфорных к-т (I) или I в присутствии в-в, связывающих к-ту с соединениями общей ф-лы $R-(CH_2)_x-S-C_yH_{2y-1}$ (где R = галоид, $x$ и $y$ = 1 или 2). Р-цию удобнее проводить в р-рителе. Из О,О-диэтилдитиофосфорной к-ты и β-хлорэтилметилсульфида в $C_6H_6$ в присутствии $C_5H_5N$ при 50—60° (к концу 75°) получены следующие эфиры О,О-диэтил-S—R-дитиофосфорной к-ты (дано R, т. кип. °C/*мм*): метилмеркаптоэтил, 127—128°/1,5, не растворимое в воде масло; этилмеркаптоэтил, 132—133°/1,5; метилмеркаптометил, 113—114°/1,5; этилмеркаптометил 125—127°/2. Синтезированы также О,О-ди-*н*-пропил-S-этилмеркаптометил 132—133°/1,5 *мм*; О,О-диизопропил-S-этилмеркаптометил-126—128°/2 *мм*; О,О-диметил-S-этилмеркаптометил-114—116°/1,5 *мм* (с небольшим разложением); и О,О-диметил-S-этилмеркаптоэтилдитиофосфат 135—140°/2,5 *мм*. В-ва активны как контактные и сильные системные инсектициды для тлей. К. Швецова-Шиловская

**35003 П. Метод получения триэфиров тиолфосфорной кислоты. Шрадер** (Verfahren zur Herstellung von Thiolphosphorsäuretriestern. Schrader Gerhard) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 942988, 9.05.56

О,О-диалкил-S-[1,2-дикарбалкокси-(этил)]-тиолфосфаты получают взаимодействием эфиров α-галоидянтарной к-ты с солями диалкилтионофосфорной к-ты. К 0,3 моля диэтилтиофосфата $NH_4$ в 250 *мл* метилэтилкетона прилито 0,3 моля диэтилового эфира α-бромянтарной к-ты. После кипячения в течение 2 час. получен О,О-диэтил-S-[1,2-дикарбэтокси-(этил)]-тиолфосфат (I), выход 83%, т. кип. 114—115°/0,02 *мм*. I обладает сильным инсектицидным действием. А. Грапов

**35004 П. Препарат, содержащий серу. Хаммер** (Sulfur composition. Hammer Oscar H.) [Dow Chemical Co.]. Канад. пат. 512717, 10.05.55

В препарат, обладающий акарицидными и фунгицидными свойствами, входит S, 4-хлорфенил-4′-хлорбензол-

сульфонат, мелкоизмельченный твердый наполнитель, смачиватель и диспергатор. Л. Вольфсон

**35005 П. Новые амиды и средства защиты от насекомых, а также метод борьбы с ними. Утцингер** (Nuevas amidas y medios de defensa contra insectos asi como procedimientos para su reparación. Utzinger Gustav Eduard) [Cilag Ltd]. Мекс. пат. 55609, 21.07.55

Способ получения диалкиламидов аралкил-ацилуксусных к-т состоит в аралкилировании диалкиламидов ацилуксусных к-т галоидными аралкилами, содержащими галоид в ядре. Полученные вещества применяют для приготовления инсектицидных препаратов. К. Бокарев

**35006 П. Крем для защиты от насекомых. Мангольд** (Creme zur Abwehr von Insekten. Mangold Walter) [Vereinigte Fettwaren — Industrie Josef Estermann A.-G.]. Австр. пат. 183272, 26.09.55 [Chem. Abstrs, 1955, 49, № 21, 15156 (англ.)]

Отпугивающее насекомых средство, в виде крема, содержит эфиры фталевой к-ты, стеарат Al (I) и (необязательно) для отдушки эвгенол (II) или изоэвгенол (III). Предпочтительный состав: 34 *г* диметилфталата, 27 *г* I и 10—20 капель II или III. К. Бокарев

**35007 П. Пестициды для домашней птицы. Паркер, Вартанян** (Fowl paraciticide. Parker Robert P., Vartanian Richard D.) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 512453, 3.05.55

Терапевтический препарат, диспергируемый в воде, содержит аминонитрогетероциклич. соединения общей

$NH_2$—(X, N)—$NO_2$ (I)

ф-лы (I), где X = —N=CH—, —CH=CH— или —S—, напр., 2-амино-5-нитротиазол или 2-амино-5-нитропиридин. М. Галашина

**35008 П. Препараты для борьбы с паразитами. Хаммер** (Parasiticidal composition. Hammer Oscar H.) [The Dow Chemical Co.]. Канад. пат. 512716, 10.05.55

Препарат для борьбы с клещами содержит *бис*-(4-хлорфенокси)-метан и 4-хлорфенил-4′-хлорбензолсульфонат, мелкоизмельченный твердый наполнитель, смачиватель и диспергатор. Л. Вольфсон

**35009 П. Фунгицид** (Fungicidt middel) [J. R. Geigy A.-G.]. Дат. пат. 80955, 7.05.56

Фунгицид (Ф), содержащий в качестве активного начала соединения общей ф-лы $RSO_2N(SCCl_3)C_6H_3R'R''$ (I), где R — алкил, алкенил, хлоралкил или бромалкил с числом C-атомов $\leqslant 4$; R′ — H, Cl или $CH_3$, $CH_3O$, $NO_2$; R″ — H, Cl, или $CH_3$, применяют в виде дустов или водн. эмульсий с добавкой эмульгаторов и смачивателей (полимеры окиси этилена) и р-рителей (алифатич. или ароматич. углеводороды). Примеры I: N-трихлорметилсульфениланилид хлорметансульфокислоты и соответствующие 4-хлор- и 2,5-дихлоранилиды. При добавлении к Ф мочевины получают препарат для протравки семян. Дана токсичность для *Alternaria* Rosse, *A. tenuis*, *Botrytis cinerea*, *Coniothyrium diplodiella*, *Fuserium culmorium*, *Macrosporium spec.*, *Penicillium crustaceum* 20 I, токсич. конц-ии которых находятся в пределах 0,01—1%. К. Герцфельд

**35010 П. Состав для борьбы с кишечными паразитами. Джонсон** (Compositions for control of intestinal parasites. Johnson Julius E., Jr) [Dow Chemical Co.]. Канад. пат. 517130, 4.10.55

Состав для борьбы с кокцидиозом домашней птицы состоит из корма, в котором диспергированы в качестве активного начала смесь 1 ч. семикарбазона 5-нитро-2-фуральдегида и 10—50 ч. 2,2′-метилен-*бис*-(4-хлорфенола) или 4,4′-изопропилиден-*бис*-(2-изопропилфенола), или 4,4′-изопропилиден-*бис*-(2-метилфенола). Активные ингредиенты в таком составе взаимно активируют друг друга. К. Бокарев

**35011 П. Специальный гербицид** (Désherbant spécial) [Établissements & Laboratoires Georges Truffaut et Isaaki Pastac]. Франц. пат. 1109214, 24.01.56

Эмульсии среднего каменноугольного масла (СКМ) применяют в качестве селективного гербицида для сорняков моркови, лука и других зонтичных и лилейных растений. К СКМ могут быть прибавлены эмульгаторы, а также линдан, ГХЦГ и т. п. Пример. 80 *л* СКМ эмульгируют сильным перемешиванием с небольшим кол-вом воды или добавлением эмульгатора (производное окиси этилена). В дозе 160 *л/га* гербицид уничтожает вьюнок, марь, горчицу и другие сорняки. Доза 80 *л/га* вполне достаточна, хотя действует слабее. Прибавление небольшого кол-ва динитро-*о*-крезола усиливает действие, и в этом случае гербицид применяют до появления всходов моркови. К. Бокарев

**35012 П. Гербицид. Дозе** (Herbicide. Doose Albert-Henri). Франц. пат. 1110628, 15.02.56

Гербицид представляет собой 10—50%-ный р-р динитро-*о*-крезола в нефтяном масле с добавкой эмульгатора. Р-р применяют в виде эмульсии в дозе 50 *л* на 1000 *л* воды на 1 *га*. К. Бокарев

**35013 П. Карбоновые кислоты ароматического ряда и их получение** (Acides carbóxyliques de la série aromatique et leur préparation) [Ward Blenkinsop and Ony Ltd]. Франц. пат. 1046386, 7.12.53 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 26, 6116—6117 (нем.)]

Патентуется способ получения ароматич. карбоновых к-т, в особенности тиоуреилбензол-4-карбоновой к-ты (I) или ее щел. солей, алкильных эфиров или амида. К р-ру 11,25 *кг* *n*-$H_2NC_6H_4COOH$ (II) в 28 *л* водн. спирта, содержащего 10 *кг* конц. HCl, прибавляют 9,5 *кг* $NH_4NCS$ и нагревают 3—4 часа; при охлаждении выделяется I, дающий с NaOH Na-соль I, с абс. спиртом — $C_2H_5$-эфир I, т. пл. 163—164°. $C_6H_5COCl$ обрабатывают р-ром $NH_4NCS$ в ацетоне, добавляют ацетоновый р-р II и затем воду и получают N-бензоил-N′-(4-карбоксифенил)-тиомочевину, при гидролизе которой разб. NaOH получают смесь I и $C_6H_5COOH$. В-ва являются стимуляторами роста растений. Б. Дяткин

**35014 П. Гербицид** (Middel til bekaempelse af ukrudt) [United States Rubber Co.]. Дат. пат. 80957, 7.05.56

Гербицидный препарат, содержащий N-1-нафтилхлорфталаминовую к-ту общей ф-лы *о*-$C_6Cl_nH_{4-n}(COOH)$-$CONHC_{10}H_7$, где *n* — 1 или 2, или ее эфир или соль применяют в виде дуста или в виде водн. суспензии (напр., 0,25%-ной) при дозе 22 *кг/га*. Добавление смачивателя повышает активность препарата. К. Герцфельд

---

**См. также:** Инсектициды: обзор 33433; синтез 34347; продукты превращения в растении 10987Бх; влияние обработки на вкус плодов 36320; токсикология 11328Бх, 11329Бх, 11565Бх. Бактерициды и фунгициды: синтез 34276, 34288; образование в растении 10997Бх; предохранение древесной массы 36040; древесины 36089; бактерицидные моющие средства 36183, 36195; консервирование плодов 36363; яичного желтка 36402; пищевых продуктов 36424, 36425; действие 10856Бх; техника безопасности 36655; токсикология 11634Бх, 11661Бх. Регуляторы роста: синтез 34909, 34910; произ-во 34926, 35483, 35533, 35534; выделение из растений 10979Бх; действие 10942Бх, 10975—10978Бх, 10980—10985Бх; токсикология 11615Бх.

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДСТВА. ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ. ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА

Редактор *М. М. Мельникова*

**35015. Электродные потенциалы медноокисного элемента МОЭ и испытания на длительных режимах разряда. Машовец В. П., Рамлау А. И., Супрун Л. М.,** Сб. Ленингр. ин-та инж. ж.-д. трансп., 1956, вып. 151, 222—237

Исследовано влияние каждого из электродов на поляризацию МОЭ —250 при его разряде. Равновесный потенциал медноокисного электрода (МЭ) постоянен на всем протяжении разряда. Небольшое снижение э. д. с. МОЭ ($\approx$ на 70 *мв*) по мере разряда обусловлено изменением потенциала Zn-электрода. Поляризуемость Zn-электрода при малых токах невелика почти на всем протяжении разряда. Потенциал МЭ при слабых токах (0,25 *а*) практически не зависит от величины израсходованной емкости, но при этом значение его на 0,25 *в* меньше равновесного. Zn-электрод заполяризовывается до постоянного потенциала практически сразу же после включения элемента на разряд. МЭ поляризуется гораздо медленнее: при токе 0,1 *а* постоянство потенциала наступает после 5—6-часового разряда, при 0,25 *а* — после 1 часа. Поляризация обоих электродов возрастает с величиной тока практически линейно. МЭ гораздо менее чувствителен к замене натриевого электролита на калиевый и к изменению конц-ии электролита, чем цинковый, особенно на поздних стадиях разряда. Авторы в соответствии с прежними сообщениями (РЖХим, 1954, 34765, 34766, 34767) считают целесообразным применять электролит из KOH только при форсированных режимах и для работы при низких т-рах. Приведена видоизмененная по сравнению с прежней эмпирич. ф-ла зависимости изменения плотности электролита от величины израсходованной емкости: $d_h = d_0 + 0{,}124\ h$, где $h$ — отданная емкость в долях от номинальной; $d_0$ — начальная плотность; $d_h$ — плотность после отдачи емкости $h$.

Л. Хилькович

**35016. Стабилизация напряжения батарей гальванических элементов. Машовец В. П.,** Сб. Ленингр. ин-та инж. ж.-д. трансп., 1956, вып. 151, 238—246

Предлагается метод последовательной частичной смены гальванич. элементов в батарее, когда в любой период работы в батарее находятся элементы различной степени истощения. Метод обеспечивает выравнивание напряжения в процессе разряда по сравнению с обычным режимом одновременной смены; удлинение срока службы элементов за счет исключения непроизводительного начального периода разряда (на постоянное сопротивление) излишне большими токами и связанное с этим устранение нежелательного пика тока в начале разряда; возможность заметного сокращения числа элементов в высоковольтных батареях; значительную экономию элементов, оправдывающую усложнение в обслуживании батарей. На примере медноокисных элементов показано, что превышение максим. напряжения над миним. уменьшается при использовании предлагаемого метода с 30% до 6—14%, а экономия элементов достигает 20—30%. Рассмотрены способы ввода в действие батарей на режим последовательной частичной смены и примеры применения этого режима к медноокисным батареям на ж.-д. транспорте.

Л. Хилькович

**35017. Авиационный щелочной аккумулятор. Куиджини-Пулига** (Un accumulatore alcalino per aeroplano. Quigini Puliga E.), Elettrificazione, 1955, № 8, Elettrochimica, 71—72 (итал.)

Описаны свойства и характеристики Ni-Cd-аккумулятора.

М. Мельникова

**35018. Влияние расстояния между электродами на процесс электролиза поваренной соли с ртутным катодом. Калистру, Попович, Леонте** (Influenţa distanţei dintre electrozi asupra procesului de electroliza a clorurei de sodiu cu catoda de'mercur. Calistru C., Popovici Aurel, Leonte Cornelia), Bul. Inst. politehn. Iaşi, 1955, 1, № 1—2, 67—78 (рум.; рез. рус., франц.)

Изучено влияние расстояния между электродами, а также влияние т-ры, *D*, конц-ии р-ра и скорости циркуляции (*V*) электролита в зависимости от расстояния на выход по току (ВТ) и выход по энергии (ВЭ). Опыты производились в лабор. условиях. Объем Hg, вводимой в электролизер при каждом опыте, составлял 25 *см*³. Анодом служила Pt-пластинка поверхностью 2,42 *см*². Расстояние между электродами измерялось с помощью спец. подвижной рейки. Приведены кривые зависимости ВТ и ВЭ от т-ры, конц-ии *D* и *V* электролита, полученные при различных расстояниях, показывающие, что ВТ независимо от расстояния падает с ростом т-ры и с уменьшением *V*, ВТ увеличивается с ростом *D* и *V*. Установлено, что ВЭ растет с уменьшением расстояния между электродами, причем кривая проходит через максимум в области малых расстояний. Выявлено наличие оптимального расстояния между электродами, зависящего от условий электролизера, отклонение от которого в любую сторону приводит к излишним потерям энергии. Оптимальное расстояние сильно уменьшается с ростом *D*. Изучение влияния *V* электролита на ВТ и ВЭ при малых расстояниях между электродами показало, что при малых расстояниях следует превзойти определенную миним. *V* для работы в хороших условиях. *V* в области малых расстояний наряду с *D* и т-рой является важным фактором для улучшения условий электролиза. Кривые, полученные при опытах с графитовым анодом, погруженным в Hg, показали, что и в этом случае ВТ и ВЭ заметно зависят от *V*.

Я. Матлис

**35019. Получение NaOH и $Ca(OH)_2$ при электролизе NaCl. Се Я-мин, Чжан Жо-мин** (電解食鹽水制取 氧化鈉和漂白粉· 謝雅明 張若民), 化學通報, Хуасюэ тунбао, 1956, № 9, 62—63 (кит.)

**35020. Электрохимическое производство хлоратов. Субраманьян, Рао** (Electrochemical production of chlorates. Subramanyan N., Rao B. K. Sadananda), Bull. Centr. Electrochem. Res. Inst., 1954, 1, № 2, 29—31 (англ.)

Исследованы факторы, определяющие ВТ $NaClO_3$ при электролизе р-ров NaCl с графитовыми анодами. Замена стационарных анодов вращающимися позволила значительно повысить объемную плотность тока с 15 до 60 *а/л* соответственно при сохранении высокого ВТ ~90%. Повышенный расход энергии будет, по мнению авторов, компенсироваться интенсификацией процесса. Библ. 8 назв.

С. Кругликов

**35021. Электролиз сульфата натрия. Десикан, Аравамутхан** (Electrolysis of sodium sulphate. Desikan P. S., Aravamuthan V.), Bull. Centr. Electrochem. Res. Inst., 1954, 1, № 1, 30 (англ.)

Обсуждаются перспективы развития произ-ва $H_2SO_4$ и щелочи методом электролиза с двумя диафрагмами (с твердым катодом). По мнению авторов, успешное осуществление этого процесса в промышленном масштабе возможно при условии непосредственного использования разб. щелочи и к-ты (без выпарки).

С. Кругликов

**35022. Получение окиси меди с помощью электролиза. Сампатх** (Cuprous oxide by electrolysis. Sampath S.), Bull. Centr. Electrochem. Res. Inst., 1954, 1, № 1, 28—29 (англ.)

Обзор литературы по получению CuO анодным растворением медного скрапа. Библ. 9 назв. С. Кругликов

**35023. Очистка поверхностей металлов и сплавов. Янг** (Cleaning metals and alloys. Young C. B. F.), Metal Finish, 1956, **54**, № 10, 57—60, 65 (англ.)

Подробно рассматриваются возможные виды минер. и органич. загрязнений. Приводятся данные о скоростях полировки на кожаных кругах и о составе паст для полировки различных металлов и сплавов. Сообщается о методе очистки в ультразвуковом поле (применяются пьезоэлектрич. генераторы). И. Ерусалимчик

**35024. Очистка металлов. Льюис** (Metal cleaning. Lewis K. G.), Metal Treatm. and Drop Forging, 1954, **21**, № 104, 207—214; № 105, 277—283 (англ.)

Обзорная статья. Рассматривается обезжиривание в щел. р-рах, органич. р-рителях, эмульсионных и полуэмульсионных р-рах, содержащих добавки нефтепродуктов, травление Fe и стали в р-рах $H_2SO_4$ и HCl, кинетика процесса, состав и корректирование травильных р-ров, применение замедлителей, влияние структуры и состава окалины на ход процесса. Приводится состав ванн для травления нержавеющих сталей, применяемых в Англии. Отмечается, что в США применяют ванну, содержащую 10 вес.% $Fe_2(SO_4)_3$ и 1—2 об.% HF (к-та) при т-ре 50—60°. Библ. 77 назв. Е. Зарецкий

**35025. Влияние поверхностной обработки металла на адгезию. Эдуардс** (The effect of surface treatment on the properties of adhesive-bonded joints in metals. Edwards J. A.), Sheet Metal Inds, 1956, **33**, № 349, 311—314, 322 (англ.)

Рассматриваются теоретич. вопросы, связанные с адгезией и когезией. Рекомендуется ряд способов предварительной обработки деталей перед нанесением покрытия. И. Ерусалимчик

**35026. Нанесение гальванических покрытий на литые магниевые изделия. Годдейн, Годдейн** (Plating magnesium die-castings. Goddeynez L. G., Coddeyne D. J.), Metal Ind., 1955, **86**, № 12, 232—233 (англ.)

См. РЖХим, 1956, 29690.

**35027. Метод «Graph-o-Start». Обработка цилиндров электролитическим способом** (Le procédé Graph-o-Start. Le traitement des cylindres par procédé électrolitique. **P. B.**), Rev. techn. automob., 1956, **11**, № 125, 571—572 (франц.)

Метод заключается в электролитич. обработке стенок цилиндров моторов, улучшающей характеристики трения между стенками и движущимися по ним деталями, снижает износ и предотвращает заедания. Обработка цилиндров после расточки обеспечивает получение гладкой, но пористой поверхности и создает хорошую маслоемкость и идеальную смазку трущихся деталей. Обработка производится на спец. установках, на которых в каждый цилиндр монтируют анод и заливается электролит — р-р $H_2CrO_4$ (18—20° Bè). Пропускание постоянного тока длится ~ 20—30 мин., при этом снимается слой металла в 0,01—0,02 *мм*, в результате чего частицы железа растворяются и поверхность чугуна обогащается графитом, становится пористой. Я. Матлис

**35028. Электрополировка металлов. Зоммер** (Das elektrolytische Polieren von Metallen. Sommer Rolf), Prakt. Chem., 1956, **7**, № 10, 327—328, 330 (нем.)

Обзор. Рассматриваются общие вопросы электрополировки и область применения. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 23838. П. Щиголев

**35029. Электронномикроскопическое исследование электрополированных поверхностей металлов. I. Поппа, Шпен** (Elektronenmikroskopische Untersuchung elektrolytisch geglänzter Metalloberflächen (I). Poppa H., Spähn H.), Metalloberfläche, 1956, **10**, № 11, 329—335 (нем.)

Приведен ряд электронномикроскопич. снимков с поверхности латуни (Л63), электрополированной в р-ре, содержащем (в вес.%): $CrO_3$ 60 и $H_2O$ 40, при т-ре 20° и режиме горизонтального участка на кривой напряжение — анодная плотность тока. Наблюдается большое разнообразие структур поверхности, зависящее от условий подготовки и других факторов. Библ. 14 назв. П. Щиголев

**35030. Оксидирование алюминия переменным током в растворах серной кислоты. Сообщение I. Таубе** (Оксидування алюмінію змінним струмом в розчинах сірчаної кислоти. (Повідомлення перше). Таубе П. Р.), Наук. зап. Чернівецьк. ун-ту, 1955, **11**, 97—106 (укр.; рез. русс.).

Путем измерения изменения веса образца в процессе анодирования и после растворения окисной пленки изучался процесс анодного окисления Al переменным током в 15%-ной $H_2SO_4$ при $D_a$ = **1—8** *а/дм²* и 18°. Показано, что при $D_a = 2 а/дм^2$ происходит наиболее полное использование Al. При стадийном окислении с промывкой и просушкой образца после каждой стадии скорость растворения пленки уменьшается, что связано с удалением прианодного слоя электролита и заполнением воздухом пор пленки. Автор считает, что при повторном окислении за счет уменьшения скорости саморастворения пленки увеличивается полезный выход по току и коэфф. использования металла. Вторичная пленка более стойка относительно р-рителя (35 *г/л* $Cr_2O_3$ + 120 *г/л* $H_3PO_4$). Д. Лейкис

**35031. Исследования механизма полировки поверхностей алюминия и его сплавов. Бауман, Гинзберг** (Untersuchungen über den Glänzmechanismus an Oberflächen von Aluminium und Aluminiumlegierungen. Baumann F., Ginsberg H.), Aluminium (BRD), 1956, **32**, № 11, 706—711 (нем.; рез. англ., франц.)

Рассматривается вопрос о механизме р-ций при хим. полировании Al в ванне, состоящей из $NH_4F + HNO_3$ или $HF + HNO_3$, о свойствах химически полированных поверхностей Al и выдвигается теория этого процесса. В отличие об общепринятых представлений о том, что характерной особенностью электролитич. и хим. полирования металлов является процесс выравнивания шероховатостей поверхности, т. е. удаление выступов и пиков, автор считает, что самой существенной чертой этих процессов является подавление процесса травления, обусловленного структурой и физ.-хим. свойствами поверхности металла. Проведенные автором опыты показали, что выравнивание поверхности Al происходит не только при хим. полировке, но и при анодировании в р-ре $H_2SO_4$, и даже при растворении в HCl. Травления поверхности Al при хим. полировке не наблюдается потому, что при этом происходит непрерывное образование окисной пленки на поверхности металла и ее растворение в электролите, т. е. имеет место периодич. смена процессов пассивации и активации поверхности. Травление металла, происходящее в активный период, снова устраняется в пассивный период П. Щиголев

**35032. Исследования механизма полировки поверхности алюминия и его сплавов. Бауман, Гинзберг** (Untersuchungen über den Glänzmechanismus an Oberflächen von Aluminium und Aluminiumlegierungen. Baumann F., Ginsberg H.), Aluminium (BRD), 1956, **32**, № 10, 643—648 (нем.; рез. англ., франц.)

Обсуждаются работы различных авторов, посвященные исследованию характера растворения Al в некоторых электролитах (HCl, HBr, HJ). Изучены закономерности растворения поверхности алюминия при анодировании в р-ре $H_2SO_4$ и при хим. полировании в ванне «эрфтверк». Выяснено влияние добавок солей свинца

и основных компонентов (HF, $NH_4NO_3$, $HNO_3$) на качество полированной поверхности. Библ. 8 назв.
П. Щиголев

**35033. О химической полировке алюминия. Шпиндлер** (Zum chemischen Glänzen von Aluminium. Spindler H.), Metalloberfläche, 1956, **10**, № 10, 309—313 (нем.)

Приведены основные результаты исследования процесса хим. полирования Al в электролитах, содержащих $H_3PO_4$, $HNO_3$ и $CH_3COOH$ (ванны типа «Алуполь»), из ранней работы автора (РЖМет, 1956, 1793). Изучено влияние состава электролитов, т-ры, времени обработки, накопления ионов Al в электролите, добавок солей тяжелых металлов (Ni, Cu) на качество полировки и скорость растворения Al. Найдены области оптимальных составов электролитов, соответствующих содержанию (об. %): 60—80 $H_3PO_4$, 10—30 $HNO_3$ и 10—30 $CH_3COOH$. В электролите, содержащем (об. %): 60 $H_3PO_4$, 30 $CH_3COOH$ и 10 $HNO_3$, наблюдается качественная хим. полировка чистого (99,99%) и технич. Al (99,5%) при 95° в течение 2—3 мин. Обсуждаются существующие теории хим. полирования (теория вязкой пленки, теория пассивной окисной пленки и хим. теория). Автор считает, что хим. теория, предложенная Г. Шмидом и Х. Шпеном (РЖХим, 1956, 41961) для объяснения процесса хим. полирования латуни и нейзильбера, может быть распространена и на Al.
П. Щиголев

**35034. О некоторых проблемах при полировке алюминия и его сплавов. Бауман** (Über einige Probleme zum Glänzvorgang bei Aluminium und Aluminiumlegierungen. Baumann F.), Z. Erzbergbau und Metallhüttenwesen, 1955, **8**, № 1, 14—18 (нем.)

Рассматриваются вопросы механич. и хим. полировки поверхности Al и его сплавов, механизма полировки, уменьшения травящего действия ванны, влияния состава применяемых р-ров на полировку.
М. Мельникова

**35035. Анодирование по методу «Motopol». Кальперс** (Die anodisch-elektrische Oxydation nach dem Metopol-Verfahren. Kalpers H.), Maschinemarkt, 1956, **62**, № 74, 17—18 (нем.)

Описано анодирование деталей из Al и его сплавов (пластины, трубы, литые детали и т. п.) любых размеров. Состав р-ра не указан точно. Получаемый окисный слой отличается равномерной пористостью и служит подслоем под окраску и лакировку. Полного обезжиривания не требуется, так как оно имеет место в процессе анодирования. Загрузка и выгрузка деталей производится без тока. После оксидирования детали промывают холодной, затем горячей водой и сушат.
В. Зиновьев

**35036. Оксидирование алюминия. Бауман** (Das Eloxieren von Aluminium. Baumann W.), Monatsschr. Feinmech. und Optik, 1956, **73**, № 7, 206—207 (нем.)

Кратко описано хим. и электрохим. оксидирование Al и его сплавов в сернощавелевом и хромовокислом электролитах. Описаны свойства получаемых окисных пленок.
В. Зиновьев

**35037. Источники ошибок при анодировании алюминия и их устранение. Лихтенберг** (Fehlerquellen bei der anodischen Oxydation von Aluminium und deren Beseitigung. Lichtenberg Heinz), Werkstoffe und Korrosion, 1954, **5**, № 5, 177—178 (нем.)

**35038. Анодирование полых деталей. Мак-Нилл** (Anodizing hollow objects. McNeill Wm.), Metal Finishing, 1955, **53**, № 2, 61—62 (англ.)

**35039. Анодирование и окрашивание алюминия и его сплавов. Массюэ-Гро** (Anodizado y coloreado del aluminio y sus aleaciones. Massuet Grau Vicente), Metalurgia y electr., 1955, **19**, № 212, 49—54 (исп.)

Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 43865.

**35040. Иридит 14 — защитное покрытие для алюминиевых сплавов. Кастелл** (Iridite № 14 for protecting aluminum alloys. Castell W.), Mod. Metals, 1954, **10**, № 10, 42, 44—45 (англ.)

**35041. Новые анодные покрытия для магния. Зилстра** (For magnesium: new anodic coatings. Zylstra Peter), Mod. Metals, 1955, **11**, № 1, 42, 44, 46,48 (англ.)

Описаны методы нанесения коррозионно-, жаро- и износостойких покрытий (Dow-17 и HAE Cr-22) на Mg-детали путем их электролитич. обработки в соответствующих р-рах.
М. Мельникова

**35042. Окраска металлов. Хёльтген** (Metallfärbungen. Hoeltgen Rolf), Metallwaren-Ind. und Galvanotechn., 1956, **47**, № 8, 348—349 (нем.)

Обзор рецептов по хим. окраске меди и латуни в разнообразные цвета (голубой, коричневый, розовый, зеленый).
В. Зиновьев

**35043. Питтингообразование в электролитических осадках. Одекеркен** (Pitting of electrodeposits. Odekerken J. M.), Metal Ind., 1956, **89**, № 10, 187—188 (англ.)

Обсуждаются первичные причины образования пор и питтингов в электролитич. осадках, обусловленные состоянием исходной поверхности (поры и включения в основном металле, недостаточная механич. обработка), процессом предварительной хим. обработки (недостаточная очистка) и процессом электроосаждения (механич. и хим. загрязнения электролита, отклонения от оптимального состава электролита и режима электролиза), и рассматриваются способы предотвращения появления питтингов и пор.
З. Соловьева

**35044. Контроль электролита при электролитическом получении меди. Цао Го-чэнь** (怎樣掌握電解銅的電解液．曹國琛），化學世界， Хуасюэ шицзе, 1955, № 5, 221—226 (кит.)

Описано влияние различных примесей (Fe, Sn, As, Sb, Zn, Pb) и добавок (желатина, NaCl, мочевина) при электролитич. получении меди.
Ю. Богачихин

**35045. Редкие металлы и сплавы. Электроосаждение из водных растворов. Холт** (Less common metals and alloys. Holt M. L.), Metal Finish., 1956, **54**, № 9, 48—55 (англ.)

Обзорная статья, посвященная вопросам электроосаждения редких металлов из водн. р-ров. Имеющиеся в литературе патентные сведения по осаждению Ti, Zn, Hf, V, Ta и их сплавы не подтверждались при более тщательной проверке. Подробно разбирается электроосаждение сплавов Cr-W и Cr-Mo. Приводятся работы по осаждению хрома и его сплавов из р-ров его трехвалентных соединений. Автор рассматривает методы получения сплавов Mo и W с Fe, Ni и Co, приводит данные по составу электролитов и режиму работы ванн. В статье содержатся сведения о работах по электроосаждению Re и сплавов Re с Ni и Co. Библ. 35 назв.
И. Ерусалимчик

**35046. Кислый электролит для блестящего цинкования. Сибасаки, Курата** (酸性Zn塩溶液からの光澤めつき．柴崎安一，倉田きみ子），工業化學雜誌， Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem., Sec., 1955, 58, № 11, 942—943 (япон.)

Исследовалось влияние различных добавок на возможность получения блестящего Zn-покрытия. Железную пластинку (катод) обработали наждачной бумагой, отполировали и в течение 3 мин. обезжиривали при т-ре 60—80° в 10%-ном р-ре NaOH, декапировали 0,5 мин. в 3%-ном р-ре $H_2SO_4$ и тщательно промыли водой. В качестве электролита использовали 1,5 *M* р-р $ZnSO_4$ с добавками и без; pH р-ра 2—4; т-ра —30°, ВТ = 100%. Измерение блеска железной пластинки до ее цинкования и блеска Zn-покрытия проводилось при помощи блескомера с фотоэлементами системы Мацу-

да при нормальном источнике света. Для увеличения блеска Zn-покрытия оцинкованную поверхность обрабатывают $H_2CrO_4$. С этой целью оцинкованную пластинку погружают на 10 сек. в р-р состава (в *г/л*): $CrO_3$100 + $H_2SO_4$5 + $HNO_3$2 + $CH_3COOH$1 при т-ре 50 ± ± 3°, а затем на 10 сек. в р-р ($Na_2CO_3$60 + $H_2O$100) при т-ре 25 ± 3°, после чего промывают водой и просушивают. В результате ряда опытов было установлено, что наилучшие результаты дает добавление к р-ру $ZnSO_4$ смеси сахарина с декстрином, растворимым крахмалом, тростниковым сахаром и аравийской камедью. Приведены результаты блестящего цинкования в р-ре кислых солей Zn при блеске железной пластины (катода), превышающем 35%. В тех случаях, когда блеск цинкового покрытия превысил 40%, блеск железной пластины (катода) до покрытия ее цинком был равным всего лишь 20%. З. Завьялов

**35047. Добавки при никелировании. Фишер, Ринг** (Addition agents in nickel plating. Fischer Robert B., Ring Charles E.), Plating, 1956, **43**, **№ 11**, **1338—1341** (англ.)

Изучено влияние 1,5-нафталиндисульфокислоты (I) (0—20 *г/л*) и сахарина (II) (0—10 *г/л*) на структуру Ni-осадков. Ni осаждался на Cu-подкладку, т-ра, $D$ и остальные условия электролиза сохраняются постоянными. Состав электролита (в *г/л*): $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ 330, $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ 45, $H_3BO_3$ 30, pH 2,5. $D_к = 5$ *а/дм²*. Толщина тонких осадков 500 A, толстых μ. Измерялось диффузное и зеркальное отражение света, структура осадков определялась методами электронной микроскопии, электронной дифракции, рентгеновской лучевой дифракции. Показано, что I не влияет на физ. свойства тонких осадков Ni, структура которых определяется природой основного металла. Обе добавки оказывают существенное влияние на структуру и физ. свойства толстых осадков. При увеличении конц-ии добавок до определенного оптимального значения возрастает зеркальное отражение и уменьшается диффузное рассеяние света, поверхность осадков становится более гладкой, уменьшается размер зерна и кристаллов. Оптимальная конц-ия I соответствует 0,3—0,5 *г/л*, а II 0,1—0,2 *г/л*. Изменений ориентации не обнаружено. Отмечается, что увеличение блеска Ni в присутствии I и II сопровождается и даже вызывается увеличением гладкости поверхности и уменьшением размера кристаллов или поверхностных зерен. Библ. 16 назв.

З. Соловьева

**35048. Никелевая ванна. Вильгельм** (Das Nickelbad. Wilhelm F. K.), Techn. Rundschau, 1956, **48**, № 52, 19—21 (нем.)

**35049. О концентрационных изменениях в приэлектродных слоях хромовой ванны и механизм электроосаждения хрома. Левин А. И., Фаличева А. И.,** Ж. прикл. химии, 1956, 29, № 11, 1673—1684

Показано, что pH католита в зависимости от условий электролиза меняется от 0,08 до 6. Особое место в электродных р-циях приобретают адсорбционные процессы, которые зависят от заряда поверхности. Установлено, что на катоде восстанавливаются хроматные анионы. На I ветви поляризационной кривой протекает р-ция: а) $Me(Cr_2O_7^{2-})$*адс* + $14H^{\cdot}$ + $6e \rightarrow$ $\rightarrow Cr^{3+} + 7H_2O$; на II ветви процесс (а) и б) $2H^{\cdot} + 2e \rightarrow H_2$; на III ветви, кроме (а) и (б), возможен процесс: с) $Me(CrO_4^{2-})$ *адс* + $14H_2O + 6e \rightarrow Cr + 8OH^-$. Таким образом, из трех хроматных анионов $Cr_2O_7^{2-}$, $HCrO_4^-$ и $CrO_4^{2-}$ на катоде при pH 3—5 непосредственно до металла восстанавливается $CrO_4^{2-}$. Электроосаждение хрома сопровождается пассивированием катода, образованием гидроокисей и основных солей $Cr^{3+}$. Показано, что точка гидратообразования $Cr(OH)_3$ находится при pH 5,3—6,0. Выяснено, что анионы $SO_4^{2-}$ препятствуют образованию плотной пассивной пленки на катоде и, следовательно, оказывают благоприятное влияние на электродные р-ции.

А. Левин

**35050. Контроль анодов в щелочных ваннах электролитического лужения. Гецци** (Controllo degli anodi nella stagnaturo alcalina elettrolitica. Ghezzi Elio), Elettrificazione, 1956, № 7, Elettrochimica, 52—55 (итал.)

Рассмотрено поведение анодов в щел. ваннах при электролитич. лужении, а также способы контроля анодов в условиях резкого отличия анодных свойств Sn по сравнению с другими металлами. Дана характеристика хим. поведения Sn в щел. р-рах, предложено применение подкисленной воды для предотвращения вредного действия $Sn^{2+}$. Описан механизм работы ванны лужения, дана характеристика зависимости напряжения на ванне от $D_а$, зависимости хода анодной кривой от т-ры и кол-ва свободной щелочи. При растворении анодов в виде $Sn^{4+}$ они обычно покрываются пленкой, цвет которой изменяется от зеленого к желтому. При достаточной $D$, когда анод имет тенденцию стать отрицательным, толщина этой пленки увеличивается, и, наоборот, при уменьшении $D$ толщина пленки становится меньше. Я. Лапин

**35051. Изучение электролитического рафинирования цинка. 1. Растворимость свинца в цинковом сернокислом электролите. Ватанабэ, Фукусима** (Studies on electrolytic refining of zinc. I. The solubility of lead in zinc sulfate-sulfuric acid electrolyte. Watanabe Motoo, Fukushima Seitaro), Sci. Repts Res. Insts Tohoku Univ., 1956, **A8**, № 2, 142—148 (англ.)

Была определена растворимость (P) Pb в сернокислом цинковом электролите в промышленных условиях. Найдено, что значительное кол-во Pb находится в р-ре в насыщ. состоянии в виде $PbSO_4$. Отношение между P свинца и $H_2SO_4$ выражено ур-нием: $\lg y = a + bx$, где $y$ — конц-ия Pb в *мг/л*, $x$ — конц-ия свободной $H_2SO_4$ в *г/л*, $a$ и $b$ — константы. Показано, что P свинца лежит в пределах 3,1—10,65 *мг/л*. Увеличение т-ры приводит к возрастанию P в пределах 0,11—0,16 *мг* Pb/°C.

А. Левин

**35052. Аноды из карбида титана для электроосаждения титана. Хикман, Уиллис** (Titanium carbide anodes for electrodeposition fo titanium. Hickman B. S., Willis G. M.), Proc. Australas. Inst. Mining and Metallurgy, 1956, № 178, 29—33 (англ.)

Проводился электролиз расплава $TiCl_3$ (2—3,5%) эвтектика NaCl — LiCl при 675—750° в атмосфере $H_2$. Анодом служили стержни из TiC, которые приготовлялись нагреванием смеси $TiO_2 + C$ в графитовой трубке индукционной печи при 1600° с последующим прессованием и прокаливанием в атмосфере $H_2$ при 2000°. При содержании C в аноде 11—13% анодный выход по току (ВТ) достигает 61%, а катодный ВТ — 90% и на катоде осаждается чистый Ti с микротвердостью 90—110 по Виккерсу. При содержании C в аноде < 11% в катодном осадке повышается содержание $O_2$ и снижается ВТ. Б. Лепинских

**35053. Катализаторы в гальванотехнике. Бек** (Katalysatoren in der Galvanotechnik. Beck R.), Metallwaren — Ind. und Galvanotechn., 1956, **47**, № 11, 512—514 (нем.)

До сих пор применяющиеся катализаторы, в частности органич. блескообразователи, в некоторых электролитах разрушаются, ухудшая работу последних. Предложенные пат. ФРГ 877848 (РЖХим, 1955, 26837) катализаторы, изготовленные в виде разб. р-ров, с успехом применяются в гальванотехнике (состав не указан). Показано, что осадки, полученные в присутствии таких катализаторов, мелкозернисты, коррозионно-

стойки и имеют хорошее сцепление с подкладкой. Применение указанных катализаторов значительно расширяет область получения малопористых осадков, без питтинга. Описанные катализаторы не разрушаются в процессе электролиза и вводятся всего лишь один раз в ванну. Ю. Петрова

**35054. Современное гальванопокрытие массовых деталей. Бём** (Die neuzeitliche Massengalvanisierung. Böhm H.-W.), Fertigungstechnik, 1956, 6, № 6, 271—274 (нем.)

Описаны специфич. особенности гальванопокрытия массовых деталей (распределение тока, равномерность покрытия и т. п.). Основой успеха является тщательная подготовка (обезжиривание и снятие окалины), гарантирующая чистоту поверхности, правильный выбор соответствующего аппарата (барабана, колокола, автомата и т. д.) и режима работы (плотности тока, т-ры, состава электролита). В. Зиновьев

**35055. Электронный микроскоп в электрохимическом исследовании. Мохан** (The electron microscope in electrochemical research. Mohan A.), Prod. Finish, 1956, 9, № 9, 71—77 (англ.)

Рассматриваются общие принципы и особенности работы электронного микроскопа, способы получения реплик и приводятся примеры применения электронного микроскопа для исследования структуры электролитич. осадков металлов. З. Соловьева

**35056. Новый автоматический барабан для нанесения покрытий, обрабатывающий большие партии. Рансохофф** (New automatic plating barrell handles large batches. Ransohoff Nathan), Plating, 1956, 43, № 11, 1346—1348 (англ.)

Описана конструкция и работа. Ток к деталям подводится через контакты по периферии барабана (Б) и проходит лишь при соприкосновении деталей с контактами. В остальном Б ничем не отличается от обычного типа. При вращении в одну сторону детали находятся в Б, а в другую — они выгружаются. Б находится над электролитич. ванной, откуда электролит насосом подается в Б и циркулирует обратно. По пути электролит фильтруется и охлаждается. Аноды помещаются в стальном цилиндре, проходящем через центр Б и изолированном во избежание контакта с деталями. Работа Б проста и дает большую экономию труда и места для многих гальванич. произ-в. З. Соловьева

**35057. Извлечение алюминия из отходов производства. Дешмукх** (Reclamation of aluminium from scrap. Deshmukh P. V.), Bull. Centr. Electrochem. Res. Inst., 1954, 1, № 1, 23—25 (англ.)

Из отходов произ-ва посуды из листового Al его обычно извлекают переплавкой с флюсами (напр., $NH_4Cl$, $ZnCl_2$ и $AlCl_3$); возможно также экстрагирование ртутью с последующей разгонкой и электролитич. рафинированием. Обсуждены выбор оптимального флюса и оборудования, а также некоторые технологич. параметры (т-ры процессов, методы очистки от органич. и металлич. примесей, методы введения флюса и т. п.). В. Зиновьев

**35058. Низшие хлориды титана: их получение и восстановление до титановой губки электрическим током. Хед** (The lower chlorides of titanium: their production and reduction to titanium sponge by electrical energy. Head Richard B.), Proc. Australas. Inst. Mining and Metallurgy, 1956, № 178, 21—27, (англ.)

Рассматриваются различные методы получения $TiCl_3$ из $TiCl_4$ и описан способ восстановления TiCl до $TiCl_3$ и металлич. Ti-губки с использованием $H_2$ и электрич. дуги. Эвтектич. смесь KCl-LiCl помещается в графитовый тигель, служащий анодом, на дне которого помещается Al-диск. Катодный стержень погружается в солевую смесь немного ниже уровня электролита, так что вследствие высокой $D$ и высокого сопротивления вокруг него создается раскаленная зона (т-ра > 900°). Такой «горячий» катод является предельным случаем вольтовой дуги, когда длина ее равна нулю. Через ячейку циркулирует смесь $TiCl_4$ и $H_2$. На границе раздела жидкость — газ получается $TiCl_3$, который растворяется в эвтектике с образованием 50%-ной смеси или уходит через отводное отверстие для конденсации. Ниже уровня электролита на катоде образуется Ti-губка. При изменении формы катода и глубины погружения можно получить $TiCl_3$ без Ti, так как последний будет восстанавливать $TiCl_4$ с образованием $TiCl_3$. При высоких т-рах Ti-губка плотно пристает к катоду, так что его можно вынимать из электролита и осуществить непрерывный процесс получения Ti-губки. Для этого в электролит вводится второй такой же «горячий» катод, работающий в атмосфере защитного газа, а не $TiCl_4$ и $H_2$. Для получения одной лишь Ti-губки (без $TiCl_3$) электролит должен с самого начала содержать $TiCl_3$. При одновременном получении $TiCl_3$ и Ti-губки с одним катодом металлич. Ti собирается на дне тигля в виде частиц размером 1,25 *см*, в котором после отмывки обнаруживается лишь 0,5 вес. % соли. З. Соловьева

---

**35059 К. Электротехнология. Попилов Л. Я., Демчук И. С., Боград И. Я., Боград Л. Я., Казначей Б. Я., Беляев Г. С., Ашкинази Б. М., Зайцева Л. П., Датченко А. П.** (Elektrotechnológia. Popilov L. J., Demčuk I. S., Bogorad I. J., Bogorad L. J., Kaznačej B. J., Bel'ajev G. S., Askinazi B. M., Zajcevova L. P., Datčenko A. P. Z ruš. Bratislava, SNTL, 1955, 119 [2] s., il., 7.60 Kčs.) (словац.)

**35060 П. Установка для электролиза растворов щелочных солей серной кислоты с применением амальгамы. Мюллер** (Zařízení pro elektrolysu vodných roztoků žíravých síranů za použití amalgamy. Müller Adolf Ernst Wilhelm). Чехосл. пат. 83051, 1.09.54

Патентуется горизонтальный электролизер с Hg-катодом для электролиза р-ров $Na_2SO_4$, отличающийся тем, что боковые грани прямоугольных анодов, расположенных поперек ванны, окружены чехлами из непроводящего кислотоупорного материала, доходящими внизу почти до поверхности ртути, а сверху — возвышающимися над поверхностью электролита. Снизу анодный чехол открыт либо затянут мелким ситом или пористым материалом. Выход по току при электролизе р-ра 350 *г/л* $Na_2SO_4$ составлял 96,5%; напряжение на ванне при т-ре 58° и $D$ = 22 *а/дм* колебалось от 4,7 до 4,96 *в*; конц-ия $H_2SO_4$ в анолите достигала 142 *г/л*. С. Кругликов

**35061 П. Электролизная ванна с ртутным катодом. Пранге** (Elektrolysezelle mit Quecksilberkathode. Prange Kurt). Пат. ФРГ 946435, 2.08.56

Патентуется ванна с ртутным катодом с гуммированными боковыми стенками (БС), которые нежестко соединяются с дном, снабженным резиновым рантом, более высоким, чем уровень ртути, отличающаяся тем, что БС или крышка ванны или то и другое вместе выполняются в виде жестких полых тел, опирающихся на подставки, тогда как несущее ртуть дно делается из эластичного листа и прикрепляется к БС через резиновую прокладку (РП) посредством съемных поперечных балок, не присоединяемых к подставкам ванны. Токоподводящий кабель как можно глубже вводится внутрь полой крышки (ПК) или БС. Поперечные опорные балки под дном могут быть выполнены полыми. ПК и две полые БС могут состоять из одного жесткого полого корытного профиля (склепанного или

сварного). Крышка и БС могут состоять из стандартных полых частей, разделенных продольными или поперечными плоскостями. Эти части могут на месте установки ванны собираться с помощью болтов и накладок или уголков с применением РП и вставок той же толщины, что и РП. Г. Волков

**35062 П. Способ электролитического удаления окалины с аустенитной стали. Шпрингер** (Verfahren zum elektrolytischen Entzundern austenitischer Stähle in alkalischen Lösungen. Springer Richard). Пат. ФРГ 941706, 19.04.56

Патентуется способ электролитич. травления (Т) аустенитной стали в щел. р-ре 100—300 *г/л* KCN или NaCN (желательно KCN) при т-ре 20—90°. С увеличением содержания цианида скорость обработки растет. Т проводится с переменой полюсов; $D = 5$ *а/дм²*, причем продолжительность анодного Т составляет 65—90% всего времени обработки. Поверхность металла после Т становится серебристо-белой. С. Кругликов

**35063 П. Обработка поверхностей хромовой кислотой** (Chromic acid treated surfaces) [Poor & Co.]. Австрал. пат. 166702, 9.02.56

Метод изоляции поверхностей, обработанных $H_2CrO_4$, при выщелачивании из них растворимых щел. соединений состоит в обработке их в водн. р-ре гидроокиси щел. металла, содержащего растворимую соль щел. металла, способную к ионизации (нейтр. или щел.). Я. Лапин

**35064 П. Аппарат для регенерации слабых травильных растворов** (Apparatus for recovering waste pickling solutions) [Soc. O. Fakler & Adam.]. Англ. пат. 722832, 2.02.55

Патентуется аппарат для регенерации слабых травильных р-ров. Перемешиваемый р-р охлаждается при помощи спец. холодильной системы, а выпавшие кристаллы $FeSO_4$ отделяются от остального р-ра. И. Ерусалимчик

**35065 П. Формовка анода для электролизного конденсатора. Нагата** (電解蓄電器に於ける陽極の化成方法. 永田伊佐也) [日本ケミカルコンデンサー株式會社, Нихон Кэмикару Кондэнса Кабусики Кайся]. Япон. пат. 1566, 26.03.54

К электролиту для анодирования фольги из Al, Sb или Ta добавляют неионное поверхностноактивное в-во, напр. полиоксиэтиленгликоль, являющийся неполным эфиром высших спиртов. Эта добавка весьма сильно снижает образование пузырьков воздуха на поверхности обрабатываемого металла и тем самым сокращается время, необходимое для образования окисной пленки, причем окисная пленка получается высокого качества. Пример. Формовка Al-фольги, применяемой в качестве анода, которая предварительно была подвергнута травлению, проводилась в 1%-ном водн. р-ре $(NH_4)_3BO_3$ при $D_a = 3$ *ма/см²* и при напряжении 680 *в*. В электролите без добавки процесс формовки анода потребовал 24 мин. 32 сек., в электролите с добавкой 0,1% неионного поверхностноактивного в-ва процесс формовки анода сократился до 14 мин. 12 сек. Al-фольгу, формование которой было проведено в обычном водн. р-ре, поместили в электролит, состоящий из 30% $(NH_4)_3BO_3$ и 70% глицерина при т-ре р-ра 135° и $D_a = 0{,}003$ *ма/см²* и при напряжении 600 *в*. Процесс формования анода продолжался в р-ре, не содержащем неионного поверхностноактивного в-ва—4 часа 24 мин., а в р-ре, содержащем 0,5% неионного поверхностноактивного в-ва — 1 час 12 мин. При формовании анода из Sb-фольги в качестве формовочного р-ра использовали насыщ. р-р $(NH_4)_2CO_3$, т-ра р-ра была 0°, $D_a = 2$ *ма/см²*, напряжение 100 *в*. Формование в р-ре, не содержащем неионного поверхностноактивного в-ва, продолжалось 4 мин. 14 сек., а в р-ре, содержащем в качестве неионного поверхностноактивного в-ва 1% $SH_3(CH_2)_7CH = CH(CH_2)_8O(CH_2CH_2O)_{18}H$, при аналогичных условиях на формование анода требовалось 3 мин. 32 сек. При формовании анода из Ta-фольги в качестве формовочного р-ра пользовались насыщ. р-ром $Na_3BO_3$, т-ра р-ра была 0°, $D_a = 2$ *ма/см²*, напряжение 150 *в*. Продолжительность формования в р-ре, не содержащем неионного поверхностноактивного в-ва, была равна 3 мин. 40 сек., а в р-ре, содержащем 1% $CH_3(CH_2)_7CH : CH(CH_2)_8O(CH_2CH_2O)_{18}H$,— 3 мин. 5 сек. З. Завьялов

**35066 П. Анодирование алюминия. Наканиси** (Anodic oxidation of aluminum. Nakanishi Yasuyuki) [Japanese Telephone & Telegram Corp.]. Япон. пат. 2612, 14.05.54 [Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 3, 1454 (англ.)]

Патентуется анодирование Al чистоты 99,99% путем обработки его в 9,9%-ном р-ре $NH_4OH$ в течение 1 часа посредством переменного тока, $D_a = 30$ *а/см²*, напряжение 70 *в*, pH р-ра 6—9 (pH устанавливается добавкой к $NH_4OH$ 3%-ного р-ра $H_3BO_3$). М. Мельникова

**35067 П. Полировка поверхности алюминиевого рефлектора. Хаясака** (Brightening treatment of aluminium reflector. Hayasaka Masao). Япон. пат. 2411, 4.05.54 [Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 3, 1455 (англ.)]

Полировка осуществляется хим. обработкой в водн. р-ре, содержащем 80% $AlH_6(PO_4)_3$ и 1% $H_3PO_4$, в течение 40 сек. при 90° и анодированием в р-ре состава (в об. ч.) $CH_3COOH$ 1; $H_3PO_4$ 2 в течение 5 мин., $D_a = 3{,}5$ *а/дм²* при 15°. М. Мельникова

**35068 П. Способ производства алюминиевых рефлекторов. Шелленбах** (Verfahren zum Herstellen von Reflektoren aus Aluminium. Schellenbach Eugen). Швейц. пат. 296010, 1.04.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 7, 1602 (нем.)]

Al для рефлекторов (чистоты 99—99,99%) вначале хим. полируют и затем электролитически оксидируют. Н. Сурков

**35069 П. Окончательная отделка алюминия. Спунер** (Perfectionnements relatifs à un procédé de finition de surfaces en aluminium. Spooner Roy C.) [Aluminium Lab. Ltd]. Франц. пат. 1052884, 28.01.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 7, 1602 (нем.)]

Поверхность Al анодируют и окрашивают. Затем закрывают поры оксидного слоя. В тех местах поверхности, которые должны иметь другой цвет, оксидный слой удаляют механич. путем, все изделие вновь анодируют и уплотняют поры поверхностного слоя. Когда требуется, можно перед уплотнением произвести окраску в другой тон. Н. Сурков

**35070 П. Раствор для окрашивания анодированного алюминия** (Vandigt farvebad til farvning af anodisk oksyderet aluminium) [Ciba Soc. An.]. Дат. пат. 81015, 22.05.56

Р-р для окрашивания анодированного Al содержит Co- или Cu-соединение моноазокрасителей общей ф-лы $HO_3SR'(OH)N = NR''OH$, где R′ бензольное ядро (гидроксил в положении 1, азогруппа в положении 2 и сульфогруппа в положении 6), а R″ нафтил-2 или хинолинил-3. Окси-группа присоединена в положении, смежном с азогруппой, причем в ядре может находиться еще одна, сверх показанной в общей ф-ле, окси-группа, также смежная с азогруппой. Кроме того, моноазокраситель должен содержать не менее одной $SO_3H$-группы сверх показанного в общей ф-ле. Пример. К 46,3 ч. Na-соли диазотированных 2-амино-1-оксибензол-4,6-дисульфокислоты и 2,4-диоксихинолина в 150 ч. $H_2O$ при 75° добавляют 20 ч. ацетата Na и 120 ч. водн. р-ра $CuSO_4$, содержащего 7,8 ч. Cu, и после 0,5 час. перемешивания высаливают. Al красят 0,5 час. при 65° в ванне с pH ∼ 5, содержащей 0,05—2 *г/л* описанного

Cu-соединения азокрасителя 5-(2,4-диоксихинолил-3-азо)-4-оксибензолдисульфоновой-1,3 к-ты; цвет Al бронзовый. Со-соединение этого же красителя окрашивает Al в меднокрасный цвет. В патенте приведены моноазокрасители, окрашивающие Al в красный и синевато-красный цвета. К. Герцфельд

**35071 П. Анодирование застежек-молний электролитическим путем.** Алапетит (Procédé et dispositif pour l'oxydation électrolytique, en marche continue, des fermetures à glissières en aluminium ou alliage d'aluminium. Alapetite M.). Франц. пат. 1052385, 25.01.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 7, 1602—1603 (нем.)]

Чтобы предохранить от окисления места контакта застежек-молний с Al-проволокой, на которой они завешиваются в ванну, контакт осуществляется до погружения в ванну. Н. Сурков

**35072 П. Никелирование** (Electroplating of nickel) [The Udylite Corp.]. Австрал. пат. 165972, 24.11.55

Патентуется способ блестящего никелирования из кислого электролита, содержащего 0,003—0,08 *г/л* растворимого органич. соединения, отвечающего ф-ле: $[(R_2)_y Y - CHZ - G(R_1)_x]^+ A^-$, где X означает радикал хинолина или изохинолина (или соответствующих ядер, содержащих метильную или этильную группу при атоме C) со свободной валентностью при атоме N, A — анион растворимой в воде к-ты, $R_1$ — атом галогена, $R_2$ — атом галогена или же нитро-, метил- или фторметилгруппа, Y — радикал бензола или нафталина, Z — водород или метил- или этилрадикалы, $x$ и $y$ — 0, 1, 2. Электролит содержит также до 1,5% органич. сульфонамидов, сульфонимидов или сульфониевых к-т. И. Ерусалимчик

**35073 П. Изготовление электродов из магнетита.** Кандзаки, Фукацу (磁性酸化鉄電極の製造法・歡崎和夫，深津皓一） [財團法人野口所研究， Дзайдан Хадзин Ногути Кэнкюсё]. Япон. пат. 7062, 3.10.55

Используется электролит, содержащий соли $Fe^{2+}$ и $Fe^{3+}$, а также добавки (или без них), обеспечивающие образование водорастворимых комплексных солей железа. После электроосаждения электрод нагревается в газовой смеси водорода и водяного пара. Пример: электролит (в *г/л*): $FeCl_2$ 96; $FeCl_3$ 5; лимонная к-та 10. Анод — железный стержень, пластина или трубка, т-ра р-ра 30°, $D = 3$ *а/дм²*; время электролиза 40 час. Полученный электрод нагревается в течение 100 час. в смеси водорода (70%) и водяного пара (30%) при 500°. В результате такой обработки на поверхности электрода образуется прочный и долговечный слой магнетита ($Fe_3O_4$). Лимонная к-та в данном случае образует водорастворимые комплексные соли железа. Вместо нее могут быть использованы салициловая, щавелевая, уксусная, молочная, виннокаменная и другие к-ты или же их соли, а также мочевина, красная кровяная соль, дициандиамидинглицин и т. д. Н. Криницин

**35074 П. Метод лужения многожильной и плетеной проволоки.** Лоуэнхейм, Хершленд (Method for tin plating bunched and braided wire. Lowenheim Frederich A., Hirschland Herbert E.) [Metal and Thermit Corp.]. Пат. США 2737482, 6.03.56

Электролит для лужения содержит 0,25—3,0 *моль/л* $K_2SnO_3$ и 0,15—3,5 *моль/л* $KOH_{своб.}$. Ванна работает при 50° и выше. $D_к = 3,3—100$ *а/дм²*. Кол-во нанесенного Sn составляет 2% от веса всей проволоки. И. Ерусалимчик

**35075 П. Автоматическая установка для гальванических покрытий с различной продолжительностью пребывания деталей в ваннах покрытия и вспомогательных ваннах.** Гебауер, Хердтле (Vollautomatisch arbeitende Galvanisiervorrichtunge mit verschiedenen Verweilzeiten in den Galvainsier-bzw. Hilfsbädern. Gebauer Karl, Herdtle Gerhard), [Deinert & Co.]. Пат. ФРГ, 934383, 29.04.52

Установка работает с заранее установленной периодичностью и различной продолжительностью циклов передвижения деталей из ванны в ванну и погружения в р-ры. Подъемно-транспортные устройства работают по наиболее короткому циклу. Детали подаются в ванну автоматич. устройствами, работа которых согласована с циклом передвижения деталей. Ванны могут располагаться в виде замкнутого или почти замкнутого кольца, одна за другой, причем отдельные ванны представляют собой сегменты различной длины. Подъемно-транспортное устройство укреплено на колонке, расположенной в центре кольца, обеспечивает подъем и опускание деталей, а в верхнем положении — перемещение в горизонтальном направлении на расстояние между двумя соседними ваннами. Я. Лапин

**35076 П. Электролитическое получение магния** (Electrolytic production of magnesium) [Aluminium Labs. Ltd]. Австрал. пат. 164788, 8.09.55

Электролитический способ получения из расплавленных солей металла, более легкого, чем электролит (Э), отличается конструкцией аппарата, представляющего собой два отделения, главное и вспомогательное, разделенные жаростойкой перегородкой. Главное отделение наполняется до определенного уровня расплавленным Э, сверху закрывается крышкой и имеет приспособление над уровнем Э для отвода газов. Оно соединяется со вспомогательным отделением в верхней части выше уровня Э. В главном отделении перпендикулярно к перегородке располагается ряд параллельных катодов и анодов и поддерживающих их приспособлений, находящихся выше уровня Э. Собирающие расплавленный металл коллекторы, размещенные над катодами, направляют получаемый на катодах металл через открытые отверстия в жаростойкой перегородке в вспомогательное отделение. З. Соловьева

**35077 П. Процесс регенерации криолита, окиси алюминия и других компонентов ванн.** Клуки (Process of recovéring cryolite, alumina, and other bath values. Clukey Wayne H.) [Kaiser Aluminum und Chemical Corp.]. Пат. США 2732283, 24.01.56

Для очистки от C криолита (I), $Al_2O_3$ и других компонентов ванн для электролитич. получения Al измельченный материал нагревают в атмосфере $CO_2$ в течение 30 мин. при т-ре $<315°$ (лучше $\sim 260°$) для перевода всей NaOH в $Na_2CO_3$, затем прокаливают при т-ре $\sim 540°$ в течение 30 мин. для удаления главной массы C и, наконец, при т-ре $\sim 620°$ до уменьшения содержания $C < 2\%$. Прокаливание ведут в атмосфере пара $H_2O$ для перевода нитридов и карбидов в окислы. Процесс можно проводить в кипящем слое. В. Шацкий

**35078 П. Метод производства электролитов, имеющих низкую температуру плавления, для электролиза расплавов.** Ито（熔融塩電解に於ける低温熔融剤の製造方法・伊藤喜一）, Япон. пат. 8016, 7.12.54

Патентуется метод произ-ва эвтектич. смеси фторбористотитановых солей щел. металлов ($Na_2TiO_2 \cdot (BF_4)_2 \cdot 2N_2BF_4$ или $K_2TiO_2(BF_4)_2 \cdot 4KBF_4$), используемых для электролитич. произ-ва Ti в ванне, имеющей т-ру $\sim 700—750°$. Получение смеси идет по следующим р-циям: $4HBF_4 + Ti(OH)_4 \rightarrow Ti(BF_4)_4 + 4H_2O$; $Ti(BF_4)_4 + 4KOH \rightarrow K_2TiO_2(BF_4)_2 \cdot 2KBF_4 + 2H_2O$. Полученная эвтектич. смесь расплавляется и используется для электролитич. произ-ва Ti. Пример: К 320 *мл* 31%-ного р-ра $HBF_4$ (уд. в. 7,18) добавляется в избытке разжиженная $Ti(OH)_4$. При нагревании смеси образуется р-р $Ti(BF_4)_4$. После отфильтрования непрореагировавшей $Ti(OH)_4$ к фильтрату добавляется при помешивании 300 *мл* р-ра KOH (0,5 *M*). В результате р-ции в осадок выпадает труднорастворимая эвтектич. смесь

фторборатов Ti и K белого цвета. Для полного осаждения р-р оставляется на выдержку на одни сутки. Осадок просушивается при 110° в течение 3 час., после чего используется для произ-ва Ti. В данном случае получается 210 *г* эвтектич. смеси с точкой плавления 700°. Н. Криницин

**35079 П. Четыреххлористый титан** (Titanium tetrahalides) [British Titan Products Co. Ltd]. Австрал. пат. 164302, 11.08.55

Патентуется способ произ-ва $TiCl_4$ электролизом расплавленных галоидных солей с анодом, изготовленным из угля и соединений титана, при т-ре от 700 до 1400°. Смесь содержит по крайней мере 90% $TiO_2$ от веса соединений Ti. Выделяющийся на аноде хлор реагирует с $TiO_2$, образуя $TiCl_4$. Электролизер сконструирован из керамич. или иного огнеупорного материала. В. Зиновьев

**См. также:** Электроосаждение металлов: электролиз расплава $TiCl_3$ 34063; электролиз для расплава 36626. Электрохим. произ-во без выделения металлов: восстановление органич. в-в на Mg-аноде 34056; электролитическое получение перхлората 34062; измерение и регулирование pH 34931

## КЕРАМИКА. СТЕКЛО. СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

### *Общие вопросы*

Редакторы *П. П. Будников, С. И. Горелкина, А. С. Пантелеев*

**35080. Природа связи Si-O-Si и ее значение для энантиотропных и монотропных превращений кремнезема. Часть III. Катализ монотропных превращений кремнезема. Бадалукко** (La natura del legame Si-O-Si e la sua importanza nelle trasformazioni enantiotrope e monotrope della silice. Parte III. La catalisi delle trasformazioni monotrope della silice. Badalucco Aldo), Ceramica, 1956, **11**, № 11, 47—49 (итал.)

Приведены известные литературные данные об энантиотропных и монотропных превращениях $SiO_2$ в зависимости от т-ры. Рассмотрены явления катализа монотропных превращений $SiO_2$ с точки зрения нарушения связей между атомами Si-O-Si. Известные факты ускорения превращения α-β-кварца при помощи введения небольших кол-в катализаторов при высоких т-рах могут быть объяснены проникновением в пространственную решетку структуры $(SiO_2)_x$ ионов катализатора. Внедрение последнего нарушает равновесие решетки подобно тому, как ножницы, разрезая одну ячейку сети, нарушают всю сеть; это облегчает переустройку связей Si-O-Si. Проникновение облегчается при малом ионном радиусе элемента-катализатора и при малом его электроотрицательном заряде. С этой точки зрения хорошими катализаторами монотропных превращений $SiO_2$ должны быть, напр., $Li^+$ и $Na^+$ (соответственно электроотрицательные заряды 1,0; 0,9; ионные радиусы 0,60; 0,95 A), тогда как $B^{3+}$ и $C^{4+}$, имеющие электроотрицательные заряды соответственно 2,0 и 2,5, являются плохими катализаторами. Указанные соображения подтверждены опытами многих исследователей, напр. Тейлора и Линь Чжо-юаня (Taylor N. W., Cho-yanhin, J. Amer. Ceram. Soc., 1941, **24**, 57). Часть II см. РЖХим, 1957, 1541. С. Глебов

**35081. О количественном определении «свободного кремнезема» путем разложения в фосфорной кислоте. Брелер** (Über den Phosphorsäureaufschluß zur quantitativen Bestimmung der «freien Kieselsäure». Brehler B.), Ber. Dtsch. keram. Ges., 1956, **33**, № 10, 329—331 (нем.)

Безводная $H_3PO_4$ растворяет каолинит и слюды. Шмидтом был предложен метод колич. определения свободной $SiO_2$ путем растворения в $H_3PO_4$ (см. РЖХим, 1955, 52196). Автор проверил растворимость разновидностей аморфного и кристаллич. $SiO_2$ в $H_3PO_4$. Растворимость молотого кристаллич. кварца оказалась прямо пропорциональной поверхности порошка и составила 0,20—0,27 *мг/см²* за 12 мин. При равной величине зерен аморфная $SiO_2$ растворялась в $H_3PO_4$ гораздо быстрее, чем кристаллич. кварц, тридимит и кристобалит. Так как нерастворимый остаток в обожженных глинах состоит не только из аморфной $SiO_2$, а также из кристаллич. кварца, иногда из хорошо кристаллизованных тридимита и кристобалита, и время, необходимое для их растворения, сильно зависит от величины зерен, то способ колич. определения аморфной $SiO_2$ путем разложения в $H_3PO_4$ является неприемлемым. А. Говоров

**35082. Установка с самопишущим прибором для дифференциального термического расширения. Митов, Паск** (A recording differential thermal expansion apparatus. Mitoff Stephan P., Pask Joseph A.), Amer. eram. Soc. Bull., 1956, **35**, № 10, 402—404 (англ.)

Установка позволяет автоматически регистрировать дифференциальное термич. расширение керамич. материалов. Рассматриваются устройство трубчатой печи Глобара и контроль т-ры при проведении измерений, механич. часть установки (устройство балансирующего приспособления, с помощью которого определяется разница в усадке между двумя образцами, один из которых в большинстве случаев изготовлен из глиноземистого материала) и электрич. схема. Установка дает возможность записывать кривую т-ра — расширение в интервале т-р от комнатной до 1359° при широком интервале чувствительности (регистрируется как незначительное термич. расширение или сжатие плавленого кварца, так и весьма высокая огневая усадка пластичных масс). Г. Масленникова

**35083. Исследование спекшегося глинозема керамографическим методом. Гибас** (Badanie spiekanego tlenku glinu metodą ceramograficzna. Gibas Tadeusz), Szkło i ceram., 1956, **7**, № 11, 323—326 (польск.)

Описан способ изготовления аншлифов из спекшегося технич. глинозема для исследования их в отраженном свете. Для этого производят сначала их обработку последовательно карборундовыми кругами с зерном 40 и 80 (или 100); затем шлифовку порошками $B_4C$ 320, 600 и 800 на чугунных кругах со скоростью 140 *м/мин* и, наконец, полировку алмазной пастой с зерном 1 и 0,5 μ, на медном круге со скоростью 200 *м/мин*, буковом круге 350 *м/мин* и суконном 700 *м/мин*. Полированную поверхность аншлифа травят в кипящей соли $KHSO_4$ в течение 0,5—5 мин., после чего кипятят в дистилл. воде и высушивают. Приведены 10 фотографий аншлифов спекшегося α-$Al_2O_3$, краткие данные о влиянии на его спекание добавок минерализаторов и атмосферы печи и описан способ определения микротвердости. См. также РЖХим, 1956, 40316. С. Глебов

**35084. Новые приборы для лабораторий. Стратилик** (Nové přístraje pro zkušbeny. Stratilík M.), Shavivo, 1956, **34**, № 8, 285—286 (чеш.; рез. русс., нем.)

Описаны маятниковый манометр для прессов и устройство для вращения столика при определении огнеупорности материалов в криптоловых печах, выпущенные в опытном порядке Исследовательским отделом строительных материалов в Брно для использования в заводских лабораториях. Манометр имеет повышенную точность отсчета: при шкале до 120 *т* ±300 *кг/см²*, при шкале до 50 *т* ±100 *кг/см²*, при шкале

2 *т* ±10 *кг/см*². Вращающийся столик снабжен электромотором мощностью 125 *в*, число оборотов столика 6 об/мин. С. Глебов

**35085. К вопросу о надежности анализов силикатов. Коудела** (K otázce spolehlivosti silikátových analys. Koudela Stanislav), Sklář a keramik, 1956, 6, № 9—10, 228—231 (чеш.)

Применяемые методы анализа стекольных песков нуждаются в пересмотре, так как дают большое расхождение в результатах, часто выходящих за пределы допусков, делает их неприменимыми в аналитич. работе. Ни один из применяемых методов не может дать достаточно точного определения кол-ва $SiO_2$. Е. Стефановский

**35086. Определение реологических свойств водных суспензий бентонита. Барна, Маршалько** (Das rheologische Verhalten wässriger Bentonitdispersionen Barna J., Marschalkó B.), Acta techn. Acad. sci. hung., 1956, **15**, № 1—2, 77—97 (нем.; рез. русс., англ., франц.)

Авторы изучали реологич. свойства водн. бентонитовых (монтмориллонитовых) суспензий, употребляя вертящийся вискозиметр собственной конструкции, позволяющий в едином опыте охарактеризовать эти свойства как функцию напряжения сдвига и времени, причем в очень широком диапазоне скоростей сдвига. Установлено, что кривая функции момента сдвига может быть разделена на 3 существенно различных участка. Для определения этой функции авторы установили новое ур-ние, полученное сопоставлением двух известных математич. ф-л, и применили его к ряду бентонитов различных происхождений. Сравнение результатов эксперим. измерений и расчетов показывает, что последний полностью удовлетворяет требованиям практики. Таким образом, представляется возможность определять реологич. свойства бентонитовых суспензий при помощи физ. констант, не зависящих от измерительной аппаратуры. А. Говоров

**35087. Сравнительное исследование превращений в каолине и искусственном аллофаноиде при их нагревании до 1400°. Келер Э. К., Леонов А. И.** Сб. науч. работ по химии и технол. силикатов. М., Промстройиздат, 1956, 238—247

Методами хим., термохим., комплексного термографич. и рентгеновского анализа найдено, что при нагревании каолина (I) и искусств. аллофаноида (II) до 900° происходит их обезвоживание и распад на $SiO_2$ и $Al_2O_3$, находящихся между собой в тесном контакте; хим. соединение определенного состава — каолинитовый ангидрид — не образуется. Изучена природа экзотермич. эффектов I и II в температурном интервале 900—1400° и показана важная роль примесей окислов Fe, Mg и Ca, влияющих на протекание хим. и фазовых превращений в I и II. При первой экзотермике (920—1000°), в зависимости от состава примесей, в I и II образуется γ-$Al_2O_3$ или муллит, что влияет на скорость спекания и на возникновение при дальнейшем нагревании второй экзотермики (1150—1300°), соответствующей образованию муллита. А. Леонов

**35088. Изменение физико-механических свойств глинистых материалов в процессе нагревания. Бутт Т. С., Каллига Г. П., Полубояринов Д. Н.,** Огнеупоры, 1956, № 7, 318—321

Изучено изменение $\sigma_{из}$ и упругих свойств образцов из глуховецкого каолина, суворовской, латненской, часов-ярской огнеупорных глин и огланлинского бентонита при нагревании от 20 до 900° в муфельных электрич. печах с нагрузочными и измерительными приспособлениями. В процессе нагревания под нагрузкой у всех глинистых материалов начинают появляться деформации в температурных интервалах, когда протекает дегидратация в-ва. При т-рах 800—900° происходит вторичная деформация, связанная, по-видимому, с началом спекания. Снижение $\sigma_{из}$ и модуля упругости каолинитового сырья в интервале т-р 400—550° объясняется процессом разрушения и перестройки кристаллич. решетки каолинита. Бентонит не обнаруживает таких явлений, так как у монтмориллонита при нагреве и дегидратации кристаллич. решетка лишь несколько деформируется. Монотермитовая часов-ярская глина занимает промежуточное положение. Б. Варшал

**35089. Определение ударной вязкости при испытаниях материалов. Шпет** (Der Schlagversuch in der Materialprüfung. Späth W.), Radex Rundschau, 1956, № 2, 39—46 (нем.; рез. англ., франц.)

Ударная вязкость (УВ) или работа удара (в *кг см/см*²) складывается из 4 слагаемых: эластичная деформация образца, пластич. деформация, работа на разбрасывание кусков разрушенного образца и на преодоление сил трения. Характерной для материала является сумма лишь первых двух слагаемых. Между тем при испытании материала на УВ на обычном маятниковом копре все 4 слагаемых определяются сразу. Высокое значение работ на разбрасывание и трение сильно искажает определение истинной УВ материалов. Для ее определения автором сконструирован спец. копер замедленного действия с вращающимся маховиком, имеющим большой момент инерции (МИ). К маховику эксцентрично прикреплен груз, приводящий его во вращение. Груз падает не свободно, а преодолевая МИ маховика. Выбором соотношения груза и МИ маховика определяется скорость маховика при нижнем положении груза. Образец 120 × 15 × 10 *мм* зажимают в салазках, удерживаемых на станине прибора пружинами. При ударе ударником маховика по образцу салазки слегка сдвигаются и толкают указатель, по перемещению которого можно определить разрушающую нагрузку, а на шкале прибора прочесть истинную УВ. Приведены примеры, указывающие на значительную точность определений УВ на копре замедленного действия, и фото прибора. Б. Варшал

**35090. Зернистость и скорость флотации кварца. Брёйн, Моди** (Particle size and floation rate of quartz. Bruyn P. L. de, Modi H. J.), Mining Engng, 1956, 8, 415—419 (англ.)

Изучено влияние размера зерен и конц-ии твердого в-ва в пульпе на скорость флотации кварца. Опыты производили в непрерывной лабор. флотомашине при использовании в качестве коллектора уксуснокислого додециламмония (23 *г/т* кварца). Исходный кварц имел 0,63% зерен > 254 μ и 26% зерен < 45 μ. При размерах зерен < 65 μ скорость флотации прямо пропорциональна уд. весу пульпы в ячейке флотомашины при условии, если конц-ия твердой фазы в ячейке <5,2 вес. %; при этом достигается выход кварца 80—85%. Для более крупных зерен зависимость становится более сложной. Оптимальная скорость флотации достигается при размерах зерен кварца 10—37 μ. В. Злочевский

**35091. Обогащение глин. Бланке** (Tonveredlung. Blanke Martin), Silikattechnik, 1956, **7**, № 7, 271—278 (нем.)

Исследовалось влияние дисперсности и плавней на т-ру спекания огнеупорных глин (ОГ) и каолинов (К). Готовились образцы-кубики из естественных глин и каолинов, а также из синтезированных смесей с различным содержанием мелких (< 0,5 μ) и крупных (> 50 μ и > 100 μ) фракций и плавней. После обжига до 1100—1600° определялось их водопоглощение. Установлено, что основное влияние на т-ру спекания ОГ и К оказывает их дисперсность. Так как в ОГ и К содержание плавней обычно не превышает 6%, то их воздействие проявляется лишь при наличии достаточного кол-ва мелких фракций (<1 μ). Наиболее

заметно влияние плавней в виде свободных окислов. При этом CaO, $Fe_2O_3$, MgO оказывают отрицательное влияние, увеличивая вероятность вспучивания. Благоприятные результаты (снижение т-ры спекания на 200° без последующего вспучивания) достигнуты при вводе 2% $TiO_2$. Делается вывод о возможности значительного снижения т-ры спекания без последующего вспучивания путем обогащения каолина либо $TiO_2$, либо мелкими фракциями. П. Беренштейн

35092. **Первичный каолин Буяновачского сурьмяного месторождения и исследование его обогащения. Стангачилович** (Primarni kaolin bujanovačkog antimonikog rudišta i pokušaj njegovog oplemenjivanja. Stangačilović Dušan), Tehnika, 1956, 11, № 5, 713—716a (сербо-хорв.; рез. франц.)

Первичный каолин Буяновачского месторождения сурьмяных руд образовался в результате каолинизации гранита, частично пегматита и ортогнейса под влиянием гидротермальных р-ров, вызвавших одновременно минерализацию сурьмы и частично киновари. Мощность пластов каолина достигает 20 *м*, запасы до 20 млн. *т*. Приведен хим. состав каолина; огнеупорность < 1580°. Попытки обогащения не дали положительных результатов вследствие присутствия иллита и монтмориллонита. Е. Стефановский

---

**См. также:** Автоматизация в пром-сти стройматериалов 36617. Метод спекания для анализа силикатов 34740

## *Керамика*

Редакторы *С. В. Глебов, С. И. Горелкина, В. В. Клыкова*

35093. **5-й Международный съезд керамиков в Раковске. Сохор** (Pátý mezinárodní keramický sjezd v Rakowsku. Sochor B.), Hutnické listy, 1956, 11, № 12, 749 (чеш.)

35094. **Керамика и логика. Рышкевич** (Ceramic and logic. Ryshkewitch Eugene), Brit. Clayworker, 1956, 65, № 775, 223—224 (англ.)

Обсуждаются вопросы терминологии керамич. изделий. С. Туманов

35095. **Влияние состава шихты на водопоглощение черепка тонкокерамических масс. Хаклер, Кригел, Хейдер** (Effect of raw-materials ratios on absorption of whiteware compositions. Hackler W. C., Kriegel W. W., Hader R. J.), J. Amer. Ceram. Soc., 1956, 39, № 1, 20—25 (англ.)

Сделана попытка предварительного расчета водопоглощения (ВП) тонкокерамич. черепка, обожженного на одну из 3 т-р (1060, 1100 или 1140°), в зависимости от состава шихты. Для этого были использованы керамич. массы, состоящие из пластичной глины (I), полевого шпата (II) и кремня (III), в которые в качестве дополнительного плавня добавляли нефелиновый сиенит (IV). В массах меняли соотношения I : (II+ +IV), I : III, IV : II; всего изготовлено 15 масс с различными соотношениями. Материалы были размолоты совместно в шаровой мельнице мокрого помола в течение 1 часа, уд. вес шликера 1,75 *г/м³*. После отливки образцов последние были высушены и обожжены в электропечи на 3 т-ры, после чего определено ВП каждого образца. В результате математич. обработки данных по ВП черепка установлена возможность предварительного расчета ВП, если известен состав шихты и т-ра обжига тонкокерамич. массы. Приведена методика расчета. С. Глебов

35096. **О действии прозрачных и глухих расплавленных полевых шпатов в фарфоре. Цапп** (Über die Wirkung transparent und opak schmelzender Feldspäte im Porzellan. Zapp F.), Ber. Dtsch. keram Ges., 1956, 33, № 11, 358—362 (нем.)

Изучалось влияние на прозрачность фарфора 12 различных полевых шпатов, дававших после расплавления как прозрачные, так и непрозрачные расплавы. Брался нормальный состав фарфора 50 : 25 : 25 и два типа глазурей. Шпаты подвергались хим. анализу, опробовались на расплав в промышленных печах, определялось падение приготовленных из них конусов. В массах определялась стрела прогиба при обжиге, временное сопротивление изгибу, белизна и прозрачность. Глазури изучались в отношении блеска, характера поверхности и образования пузырьков в глазурном слое. Значительной разности в поведении полевых шпатов не обнаружено. Полевые шпаты, плавившиеся в прозрачное стекло, не сообщали фарфоровым массам лучшей просвечиваемости, только несколько повышали их белизну. С. Туманов

35097. **Расчет физических констант керамики на основе титаната бария. Марутакэ** (A calculation of physical constants of ceramic barium titanate. Marutake Masakazu), J. Phys. Soc. Japan, 1956, 11, № 8, 807—814 (англ.)

Рассчитаны диэлектрич., упругие и пьезоэлектрич. константы $BaTiO_3$. Теоретич. расчеты хорошо согласуются с эксперим. результатами. Г. Гольдер

35098. **Обработка и улучшение электрокерамических изделий после обжига. Андерс** (The processing and refinement of electro-ceramic products ofter firing. Anders H.), Ceramics, 1956, 8, № 90, 155—156 (англ.)

См. РЖХим, 1956, 40330

35099. **Изучение ферритов. IV. Улучшение магнитов из окислов. V. Микроструктура Mn-Zn-феррита. VI. Микроструктура Mn-Zn и Cu-Zn-ферритов, содержащих $As_2O_3$, $Bi_2O_3$, $Sb_2O_3$ и $SnO_2$. Такэи, Сугимото. VII. Влияние температуры спекания на микроструктуру. Такэи, Сугимото, Араи. VIII. Влияние $As_2O_3$ на свойства Ni-Zn-феррита. Сугимото, Окамото, Такэи, IX. Ni-Zn-феррит, имеющий низкий температурный коэффициент проницаемости. Кобаяси, Окамото, Сугимото, Такэи** (酸化金屬磁氣材料の研究・第四報・酸化金屬磁石の改良．第五報．マンガン亜鉛系亜鉄酸鹽の顯微鏡組織．第六報．マンガン－亜鉛系及び銅 —— 亜鉛系亜鉄酸鹽に錫屬酸化物を．添加した場合の顯微鏡組織・武井武，杉本光男・第七報・顯微鏡組織に及ぼす燒成温度の影響・武井武，杉本光男，新井文夫・第八報・ニッケル亜鉛系亜鉄酸鹽に及ぼす酸化砒素の影響・杉本光男，岡本祥一，武井武．第九報．低温度係數を有するニッケル——亜鉛系亜鉄酸鹽．小林茂，岡本祥一，杉本光男，武井武），科學研究所報告、 Кагаку кэнкюдзё хококу, Repts scient. Res. Inst., 1955, 31, 191—195; № 5, 333—336; № 6, 372—376; 1956, 32, № 3, 56—61; 61—65; 65—70 (япон.)

*IV.* На практике применяются два вида магнитов из окислов. Один вид представляет собой Co-Fe-феррит, другой — магнетоплюмбит. Эти магниты имеют сравнительно низкое остаточное намагничивание и механически хрупкие. Добавление $As_2O_3$ и $Bi_2O_3$ дает заметное увеличение $(B \cdot H)_{макс}$ и механич. прочности.

*V.* Феррит как магнитный материал получается спеканием при высокой т-ре. Микроструктура феррита становится доступной наблюдению при тщательной полировке поверхности, при этом исследуется влияние термической обработки на структуру и качество продукта. В случае Mn-Zn-феррита, фаза $Fe_2O_3$ выделяется вблизи поверхности при медленном охлаждении на воздухе, тогда как однородная структура получается при быстром охлаждении. Такое разделение фаз оказывает влияние на магнитные свойства.

*VI.* Добавление $As_2O_3$, $Bi_2O_3$ и $Sb_2O_3$ улучшает маг-

нитные свойства Mn-Zn- и Cu-Zn-ферритов. Результаты микроскопич. исследований: 1) ферриты, содержащие 0∼3 вес. % таких окислов, как $As_2O_3$, $Bi_2O_3$, $Sb_2O_3$ и $SnO_2$, показывают единственную фазу твердого р-ра; 2) микроструктура показывает увеличение трещин в зависимости от увеличения добавок окислов; 3) размер кристаллов не изменяется при добавлении $As_2O_3$, $Bi_2O_3$ и $Sb_2O_3$ к ферритам за исключением того случая, когда добавление составляло 0,1—0,3%, при котором размер несколько увеличился. И. Михайлова

*VII.* CuO-ZnO-$Fe_2O_3$ (22,5 : 27,5 : 50) (I) и MnO-ZnO-$Fe_2O_3$ (25 : 25 : 50 и 30 : 20 : 50 мол. %) (II) каждый соответственно спекались при 900—1200°, 1400—1550° и 1250—1350°. Микроскопич. исследование готовых ферритов показало более крупные кристаллы за счет агрегации мелких кристаллов при высокой т-ре. Добавление 1% $ZrO_2$ ко второй указанной смеси, спеченной при 1350°, вызывает распределение как малых, так и больших частиц. Начальная магнитная проницаемость возрастала с т-рой (до максим. величины 3270 во II феррите).

*VIII.* Добавление 0,5% (по весу) $As_2O_3$ к NiO · $Fe_2O_3$—ZnO · $Fe_2O_3$ (30 : 70 мол.%) при 1350° привело к увеличению как начальной, так и максим. магнитной проницаемости (1905 и 11300 соответственно) и способствовало образованию больших кристаллов. Это происходит благодаря тому, что часть $As_2O_3$ растворяется в феррите в виде твердого р-ра и рассеивается на гранях кристаллов, ускоряя рекристаллизацию или рост кристаллов.

*IX.* Добавление $ZrO_2$ до 6 или $Nd_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ до 12 вес.% к NiO · $Fe_2O_3$—ZnO · $Fe_2O_3$ приводит к образованию феррита с очень малым температурным коэфф. начальной проницаемости. Под микроскопом видны кристаллич. частицы чрезвычайно мелкие. Chem. Abstrs, 1956, № 20, 14288h. I. G. Joshioka

Сообщ. III см. РЖФиз, 1956, 13680.

**35100. Изучение ангобов. Х и н д л ь** (Untersuchungen an Engoben. H i e n d l H e r i b e r t), Ziegelindustrie, 1956, **9**, № 18—19, 719—720 (нем.)

Описывается способ испытания на морозостойкость ангобированной черепицы под давлением в автоклавах, позволяющий быстро определять соответствие ангоба черепку. С. Туманов

**35101. Опыт применения паропрогрева глиномассы на Петриковском кирпичном заводе. № 18. З а б о л о т н и к о в а Л. М., П е т р о в и ч Л. Д., Н а к о в Н. М.,** Сб. науч. работ. Н-и. ин-т стройматериалов БССР, 1955, № 4, 206—209

Для паропрогрева глиномассы без значительного увлажнения ее использовался пар давлением до 7 *атм.* Т-ра выходящего из пресса бруса составляла 50—55°. По сравнению с непрогретым сырцом достигнуто значительное улучшение качества кирпича (брак снизился с 55 до 3%) при одновременном сокращении сроков сушки (с 90 до 72 час.). П. Беренштейн

**35102. Рациональный кирпич для кладки стен. Ш ё н е ф е л ь д** (Rationelles Ziegelmauerwerk. S c h ö n e f e l d H e l m u t), Ziegelindustrie, 1956, **9**, № 17, 635—653 (нем.)

Исследовалось влияние типа и размера кирпича на расход материалов и затраты труда в строительстве. Установлено, что лучшие результаты достигаются при применении крупногабаритного пустотелого кирпича 240×175×113 *мм* с об. весом 1,2 *г/см³*. Обеспечиваются высокая прочность кладки, требуемые погодоустойчивость, тепло- и звукоизоляция при миним. толщине стен (24 *см* для немецкой климатич. зоны). По сравнению с полнотелым кирпичом нормального формата почти в три раза снижаются затраты труда на сооружение 1 *м²* стены. Указанный тип кирпича рекомендуется как стандартный. П. Беренштейн

**35103. Тепловые процессы в кирпичеобжигательных печах (теория и расчет). Д м и т р о в и ч А. Д.,** Сб. науч. работ. Н.-и. ин-т стройматериалов БССР, 1955, № 4, 139—185

Приведены ур-ния и коэфф. для расчета интенсивности термич. обработки кирпича в зависимости от методов нагрева, конструкции садки, физ. свойств материалов, размеров изделий и аэродинамич. режима печи. Предлагается методика расчета теплотехнич. характеристик садки кирпича и оценки ее теплотехнич. совершенства. В качестве основных теплотехнич. характеристик садки рекомендуются: $T = \alpha_0 \cdot F_н / m$ и S, где $T$ — эффективная теплообменная характеристика садки, *ккал/град час*, $\alpha_0$ — коэфф. теплоотдачи, *ккал/м² град час*, $F_н$ — поверхность нагрева 1000 шт. кирпича в 1 *м³*, $m$ — отношение максим. и миним. поверхности нагрева одного кирпича в садке, $S$ — максим. значение толщины прогрева из всех кирпичей, находящихся в садке. Намечена методика расчета режима обжига кирпича в обжигательной печи на основе эксперим. кривой допустимых скоростей нагрева и охлаждения и законов основных теплотехнич. процессов. П. Беренштейн

**35104. Использование новейших данных теории сушки в производстве кирпича. I. Теория сушки. Г о ф м а н** (Použití novějších poznatků o sušení v cihlářském provozu. I. Theorie sušení. H o f m a n n O.), Stavivo, 1956, **34**, № 11, 407—411 (чеш.; рез. русс., нем.)

Изложены основы теории сушки керамич. изделий, преимущественно кирпича пластич. формовки. Процесс сушки кирпича делится на 3 периода: прогревания, постоянной и уменьшающейся скорости сушки. Дано теоретич. обоснование явления термодиффузии. Описаны способы определения: определяющего размера, коэфф. поверхностного испарения, скорости воздуха в циркуляционных камерных сушилках и безопасного градиента влажности по толщине кирпича. На основе этих данных возможно рассчитать безопасную скорость сушки кирпича в циркуляционной сушилке для третьего периода (уменьшающейся скорости сушки) до окончания усадки кирпича. Приведены ф-лы для определения безопасной разницы т-р теплоносителя в сушилке по сухому и мокрому термометрам и примеры расчета скоростей сушки кирпича в заводских условиях. С. Глебов

**35105. Печь с подвижным подом для обжига строительной керамики. А ш е** (Four à sole mobile pour la cuisson des produits de terre cuite. H a c h t L.), Ind. céram., 1956, № 474, 83—90 (франц.)

Предложен проект туннельной печи с подвижным подом для обжига строительного пустотелого и нормального кирпича. По принципу печь аналогична описанной для обжига огнеупоров (РЖХим, 1956, 69176), но ввиду пониженной т-ры обжига строительной керамики (900—1000° вместо > 1350°) поперечное сечение печи значительно увеличено. Предложено 2 варианта печей с сечением рабочего пространства 1,5×1,2 *м* длиной 42 и 60 *м*, со скоростью перемещения изделий соответственно 0,7 и 1,0 *м/час*; продолжительность обжига 60 час., в том числе 30 час. предварительный подогрев, 6 час. обжиг и 24 час. охлаждение. Плотность комбинированной садки из пустотелого и нормального кирпича 500 *кг/м³*. Производительность короткой печи 15 *т*, длинной — 21 *т/сутки*. Расчетный уд. расход мазута (10400 *ккал/кг*) 43—44 *кг* на 1 *т* изделий. Приведены детальное описание конструкции печи, используемых огнеупоров и тепловой баланс. В. Злочевский

**35106. Рационализация на кирпичных заводах малой и средней мощности. В и н к е л ь** (Rationalisierung in den Klein- und Mittelbetrieben der Ziegelindustrie. W i n k e l J. H.), Ziegelindustrie, 1956, **9**, № 16, 581—584 (нем.)

Описаны легкий подъемник на 45 кирпичей и малогабаритная электрич. подвесная дорога, предназначенные для транспорта сырца от пресса к сушилкам и далее к печам, а также для погрузки кирпича на машины. П. Беренштейн

**35107. Зависимость упругих свойств огнеупоров от температуры. Робертс** (Elasticity-temperature relationships in refractories. Roberts A. L.), Trans. Brit. Ceram. Soc., 1954, **53**, № 11, 724—730 (англ.)

Многие огнеупорные материалы обнаруживают ярко выраженное увеличение упругих констант при нагревании до т-ры ниже предела текучести. Этот эффект рассматривается как прямое следствие их гетерог. природы и, в частности, высокого термич. расширения отдельных фаз, в результате чего происходит заполнение микропустот, образовавшихся при охлаждении после обжига. Для подтверждения высказанной гипотезы приводится теоретич. соображение относительно влияния микропустот на упругие свойства ряда гомог. тел. Е. Глиндзич

**35108. Свойства высокоглиноземистых огнеупорных глин и технологическая схема производства капселей на базе этих глин. Финкельштейн И. Д.** В сб.: Капсели и каркасные огнеупорные детали, применяемые в керам. пром-сти. М., Промстройиздат, 1956, 68—80

Дифференциально-термич. и рентгенографич. анализ 9 высокоглиноземистых огнеупорных глин (Г) ($Al_2O_3$ от 30,6 до 50,0% на сырое в-во) показал, что их состав меняется в зависимости от модуля (М) $Al_2O_3:SiO_2$. При М 0,8—0,74 и больше Г состоят преимущественно из каолинита, при М 2—0,85 из каолинита с гидраргиллитом, при М 3—2 из гидраргиллита с каолинитом, при М > 3 из гидраргиллита. Изучены формовочные свойства пластичных масс из высокомодульных Г с различным содержанием шамота из тех же Г в кол-ве 60, 70, 80%; оптимальными оказались массы с 60% шамота. Применение бентонита в качестве пластификатора позволяет увеличить содержание шамота и повысить физико-механич. свойства образцов, обожженных при одной и той же т-ре. Образцы из многошамотных высокомодульных масс, обожженные при 1480—1550°, имели $\sigma_{сж}$ 200—700 *кг/см²*, водопоглощение 9—15%, т-ру начала деформации под нагрузкой 1460—1520° и удовлетворительную термостойкость. Для уменьшения дополнительной усадки масс целесообразно вводить некоторое кол-во кианита. Предложена схема произ-ва многошамотных капселей из высокомодульных Г с добавкой бентонита по методу виброформовки. А. Говоров

**35109 Определение предела прочности динаса при сжатии. Хазе, Петерман** (Festigkeitsuntersuchungen an Silikasteinen. Haase Theodor, Petermann Karl), Silikattechnik, 1956, **7**, № 11, 466—467 (нем.)

В футеровке верхней части шахт одной коксовой батареи наблюдалось уменьшение прочности и выкрашивание динаса (Д), вынуждавшее заменять его с выключением камер. По данным дилатометрич. исследования, Д содержал значительное кол-во непереродженного кварца. Поэтому было предположено, что разрушение происходит за счет α-β-превращения остаточного кварца при колебаниях т-ры во время загрузки холодной шихты. Для выяснения этого вопроса образцы 40×40×40 *мм*, выпиленные из Д, были подвергнуты длительным испытаниям на $\sigma_{сж}$ до и после 10, 50 и 100 теплосмен от 300 до 900° и после 50, 100 и 150 теплосмен от 50 до 350°. Нагревание образцов проводили в электропечи со скоростью разогрева 6° и охлаждения 4° в мин.; во 2-м цикле испытаний цикл охлаждения был 7° в мин. Переключение печи с нагревания на охлаждение воздухом от вентилятора происходит автоматически. В результате испытаний не удалось установить заметного понижения $\sigma_{сж}$ Д даже после 150 теплосмен. Авторы считают, что разрушение Д в верхней части кладки объясняется появлением трещин второго порядка и большими размерами динасовых фасонов в кладке коксовых печей. С. Глебов

**35110. Изучение коэффициента диффузного отражения в инфракрасной области алюмо-силикатных огнеупоров при высокой температуре. Алегр** (Étude du facteur de réflexion diffuse de réfractaires silico-alumineux dans l'infrarouge à haute température. Alègre René), C. r. Acad. sci., 1954, **238**, № 11, 1209—1210 (франц.)

См. РЖФиз, 1956, 35850

**35111. Производство форстеритового клинкера во вращающейся печи. Синявский В. И., Соломон Л. Е., Берцеллер А. С.**, Огнеупоры, 1956, № 6, 280—285

Описано промышленное произ-во форстеритового клинкера (ФК) из серпентина (88%) и магнезита (10%) с добавкой 2% костяной муки в качестве минерализатора, осуществляемое на цементном з-де в РНР с 1955 г. Помол компонентов ведется одновременно в трехкамерной трубомельнице длиной 8 *м* до получения остатка на сите 0,088 *мм* <10%. Дополнительная гомогенизация смеси осуществляется в трех бункерах емкостью по 300 *т*. Обжиг ведется во вращающейся печи длиной 34, диам. 1,6 *м* при т-ре 1450°. ФК однороден по хим. и минералогич. составу, имеет об. в. 2,79 *г/см³*, водопоглощение 3,4%, огнеупорность 1850°, содержание форстерита ~73%, магнезиоферрита 13% и используется для изготовления форстеритовых огнеупоров и бетонов. В. Злочевский

**35112. Титанат алюминия как огнеупорный материал. Бережной А. С., Гулько Н. В.**, Сб. науч. работ по химии и технол. силикатов. М., Промстройиздат, 1956, 217—233

$Al_2TiO_5$ обладает малым коэфф. теплового расширения и представляет с этой точки зрения интерес как огнеупорный материал. Изложены литературные данные о системе $Al_2O_3$—$TiO_2$, кристаллич. строении и свойствах $Al_2TiO_5$. Приведены данные о дилатометрич. свойствах, собирательной рекристаллизации, о спекаемости брикетов в системе $Al_2O_3$—$TiO_2$ и о кол-ве расплава в системе $Al_2TiO_5$ соответственно с BeO, каолином, $ZrO_2$, $TiO_2$, MgO, $SiO_2$, $Fe_2TiO_5$, $Al_2O$ и $Cr_2TiO_5$. Проведены опыты по получению изделий на базе $Al_2TiO_5$ без добавок и с добавками (в вес. %): $MgTi_2O5$ 10, часов-ярской глины 15 и $ZrO_2$ 30. Лучшие по качеству изделия были получены из $Al_2TiO_5$ с добавкой 30% $ZrO_2$ $\sigma_{сж}$ 306 *кг/см²*, кажущаяся пористость ~30%, огнеупорность 1650°). Изделия из $Al_2TiO_5$ с добавкой 15% часов-ярской глины имели огнеупорность 1710° и $\sigma_{сж}$ 362 *кг/см²*. Изделия из $Al_2TiO_5$ не стойки против действия основных шлаков, окалины и извести при высоких т-рах. На основании полученных результатов исследований авторы приходят к заключению, что использование $Al_2TiO_5$ для изготовления огнеупоров в данное время затруднительно вследствие плохой спекаемости брикетов и значительного снижения огневых свойств $Al_2TiO_5$ в присутствии добавок, улучшающих спекание. А. Говоров

**35113. Ковшевой и доменный кирпич из положского каолина и часов-ярской глины. Кулик А. И., Карманова Т. С.**, Огнеупоры, 1955, № 4, 178—179

На з-де им. Орджоникидзе выпущены промышленные партии ковшевого и доменного кирпича из положского каолина (ПК), который содержит 41—44% $Al_2O_3$ (на прокаленное в-во); стоимость ПК на 47% ниже стоимости кировоградской глины, в связи с чем достигается значительная экономия. Приводятся характеристики

ковшевого и доменного кирпича, изготовленного из 82% шамота ПК и 18% часов-ярской глины. Средняя стойкость ковшевого кирпича в 200-*т* ковшах составила 11,5 плавок. В. Злочевский

35114. **Пути развития производства форстеритовых огнеупоров. Бережной А. С.**, Огнеупоры, 1955, № 4, 147—159

Рассмотрены вопросы выбора сырья и технологич. схемы произ-ва форстеритовых огнеупоров (ФО). ФО являются перспективным массовым видом продукции, для произ-ва которой СССР располагает неисчерпаемыми сырьевыми ресурсами; основной базой должны явиться хабозерские оливиниты, уральские дуниты и запорожские тальково-магнезиты. Главными задачами в настоящее время являются: а) использование наиболее чистого сырья с обжигом его во вращающихся печах (желательно по «мокрому» способу), тонкий помол, прессование изделий под давл. 1000—1500 *кг/см²*, обжиг изделий в туннельных печах при 1600—1700°; б) расширение областей применения ФО, включая применение в сводах металлургич. печей; в) повышение качества ФО, особенно снижение их пористости. В. Злочевский

35115. **Обожженная магнезия. Лопес-Гомес** (La magnesia calcinada. Lopez Gomez Pedro), Rev. industr. y fabril, 1956, **11**, № 114, 141—145 (исп.)

Рассмотрены вопросы обжига магнезита в шахтных и вращающихся печах разных конструкций на газообразном, жидком и твердом топливе. Приведены уд. расход топлива, суточная производительность печи (от 4,5 до 85 *т* MgO), преимущества и недостатки отдельных их типов. По испанским данным, наиболее экономичной для обжига магнезита является автоматич. шахтная печь с отоплением металлургич. коксом типа Манштедта с вращающейся колосниковой решеткой, производительностью 30—60 *т* магнезита в сутки, уд. расход топлива ~ 1 млн. *ккал* на 1 *т*. Вращающиеся печи имеют много недостатков: унос до 10%, необходимость электроочистки газов, высокая т-ра отходящих газов, кольцеобразование в зоне спекания. Полезный расход тепла на обжиг магнезита составляет 630—733 *ккал/кг* магнезита. Описан неудачный опыт Австрии по постройке горизонтальной вращающейся дуговой электропечи для обжига магнезита; уд. расход электроэнергии при обжиге на 1700° составил в ней 36 *квт-ч/т*, но значительная часть материала выходила в виде каустич. MgO. Описаны методы гашения извести и каустич. MgO, имеющихся всегда в намертво обожженном магнезите, методы магнитного обогащения железистых магнезитов. Кратко сообщены некоторые свойства обожженной MgO. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1955, 55760. И. Крауз

35116. **Производство магнезитохромитовых сводовых изделий на Пантелеймоновском заводе им. К. Маркса. Винокур С. Б., Митрохина С. Н.**, Огнеупоры, 1956, № 6, 241—246

Описано произ-во магнезитохромитовых сводовых изделий, начатое на з-де в 1953 г. Состав шихты: 65±3% магнезитового порошка и 35±3% хромита; изделия обжигают в туннельных печах при 1550°. Свойства изделий: $\sigma_{сж}$ 344 *кг/см²*, кажущаяся пористость 19,9%, термостойкость > 80 теплосмен, т-ра начала деформации 1515°. Средняя стойкость изделий в сводах 185-*т* мартеновских печей в 1955 г. составляла: на з-де им. К. Либкнехта 381 плавка, на з-де Запорожсталь 488 плавок, в печи № 8 > 600 плавок. Для улучшения свойств огнеупоров намечено выпустить опытную партию с 80% магнезита с обжигом при 1580° и перевести прессование с 180 на 250-*т* гидравлич. прессы. В. Злочевский

35117. **Главнейшие реакции, протекающие в течение процесса производства и службы хромомагнезитового кирпича. Ричардс, Ганн, Доббинс** (Fundamental reactions occurring during the manufacture and use of chrome-magnesite brick. Richards R. G., Gunn A., Dobbins N. E.), Trans. Brit. Ceram. Soc., 1956, **55**, № 8, 507—527. Discuss. 528—531 (англ.)

В Южно-Африканском Союзе проведена работа по изучению поведения твердой кусковой хромитовой руды (ХР) из Трансвааля с содержанием ~44 $Cr_2O_3$ и 19% FeO для произ-ва хромомагнезитовых огнеупоров (ХО). Для сравнения в тех же условиях было изучено поведение ХР из Родезии, Турции, Греции, Югославии, Филиппин и о. Кубы с разным содержанием FeO. В результате исследования набухания (увеличения диаметра образцов) всех ХР в контакте с железной окалиной при 1570° без добавки и с добавкой к ХР 10—50% MgO рассчитано содержание в ХО различных шпинелей и установлено, что набухание ХР быстро уменьшается с ростом в образцах кол-ва свободной MgO и почти не зависит от размеров зерен ХР (в пределах 4,5—1,5 *мм*). В результате попеременного испытания образцов из ХР в окислительной и восстановительной ($H_2$) атмосфере при 800° (по 2 цикла) было установлено, что этот метод испытания не дает четких результатов и не может быть использован для оценки пригодности ХР для изготовления огнеупоров. Прокаливание обожженных при 1450° образцов ХР без добавки и с добавкой 25 или 40% MgO в окислительной атмосфере при 800, 1000, 1200, 1400 и 1500° показало, что в отсутствие добавки MgO при 1500° происходит диссоциация $Fe_2O_3$, содержащегося в ХР, до FeO, а добавленная MgO входит в твердый р-р с $Cr_2O_3$ и стабилизирует все железо в форме $Fe^{3+}$, несколько в меньшей степени роль стабилизатора играет также CoO. ХО, изготовленные на основе трансваальской кусковой руды и магнезита и содержавшие (в вес.%): $Cr_2O_3$ 32,1, MgO 34,4, $Al_2O_3$ 13,6, FeO 10,5, $SiO_2$ 6,6, CaO 1,5, были испытаны в службе в задней стене и торцах головок мартеновских печей, после чего отработанные ХО были подвергнуты послойно хим. анализу. В результате испытания было установлено, что достаточно стойкие ХО могут быть изготовлены из железистых ХР, в том числе из трансваальской, при условии, что $Fe_2O_3$ стабилизована добавкой MgO в достаточном кол-ве (до 40%); при этом пористость кирпича не должна быть >22%. Главной причиной разрушения ХО в мартеновской печи является проникновение в них шлакующих окислов, разбухание ХО играет подчиненную роль. С. Глебов

35118. **Производство искусственных абразивов. Уилкинсон** (The production of synthetic abrasives. Wilkinson A. W.), Canad. Chem. Process., 1954, 38, № 10, 42, 44, 46, 48 (англ.)

35119. **Аппарат для горячего пароувлажнения при изготовлении керамических масс. Цинге** (Heißdampfaufbereiter für Keramikmassen. Zange Heinrich), Ziegelindustrie, 1955, **8**, № 24, 886—887 (нем.)

Особенностью конструкции является то, что пар поступает в массу через полый вал. Процесс протекает быстро, масса не успевает остынуть, в результате чего период сушки изделий сокращается. Л. Плотников

35120. **Смесительные бегуны для керамических масс. Буллок** (Muller type mixters ceramics. Bullock H. Leslie), Ceramic Age, 1956, **68**, № 4, 18—23, 32—34 (англ.)

Описание технологич. процесса смешивания керамич. материалов на бегунах различных типов. Л. Плотников

35121. **Форсунка Брулакс. Ниспер** (Die BRULAX-Spritzölfeuerung. Niesper Alphonse A.), Ziegelindustrie, 1956, **9**, № 17, 616—618 (нем.)

Описана форсунка (Ф) для сжигания высоковязких

мазутов в печах для обжига кирпича. Ф снабжена автоматич. устройством для регулирования т-ры подогрева мазута. В трубопроводах постоянно поддерживается высокое давление, что исключает возможность газообразования при высокой т-ре подогрева мазута. Возможно регулирование как отдельных Ф, так и целых групп Ф. Отмечается, что Ф проста в обращении, надежна в эксплуатации и обеспечивает хороший распыл мазута. П. Беренштейн

35122. **Теплотехнические исследования туннельных печей завода Зволен II. Ширгал, Каштанек** (Proměření tunelových pecí v závodě Zvolen II. Sirhal H., Kašťánek J.), Stavivo, 1956, **34**, № 10, 355—357 (чеш.; рез. русс., нем.)

35123. **Использование пыли. Джозеф** (Dust can be profitable. Joseph James), Ceramic. Age, 1956, **67**, № 4, 22—23 (англ.)

Описан процесс пылеулавливания в керамич. произ-ве, происходящий с помощью пылесосов, соединенных с рукавными фильтрами и общим пылесборником. Пылесосы представляют собой рукава из гибкой прорезиненной ткани, расположенные около шлифовальных машин, зачищающих щеточных устройств и прессовых штампов, а также вдоль транспортеров, по которым подаются отходы произ-ва. Уловленная пыль возвращается в произ-во. М. Фогельзанг

---

35124 П. **Приготовление ферритов** (Preparation of ferrites) [N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken]. Австрал. пат. 167332, 12.04.56

Предлагается способ произ-ва постоянного магнита, имеющего $(BH)_{max} >$ чем $2{,}3 \cdot 10^6$ *гсэ*. Постоянный магнит изготовляется из магнитного порошка, который обладает магнитными свойствами и состоит из гексагональных кристаллов состава: $MO \cdot 6Fe_2O_3$, где M — один из металлов Ba, Sr, Pb, в котором кристаллич. фракция составляет $\leqslant$ 40 ат.% от кол-ва Ba (или Sr, Pb) и может быть замещена Ca; характерно, что M вводится в порошок в кол-ве 0,01—1% по весу, рассчитанному на кол-во $MO \cdot 6Fe_2O_3$ (где M — один из элементов: Ca, Ba, La, Bi, As, Sb). Смесь прессуется в форме магнитного анизотропного тела, нагреваемого до 1150—1350°. И. Михайлова

35125 П. **Новый минеральный материал для термической и электрической изоляции. Краффе-де-Лобаред** (Produits minéraux isolants de la chaleur et de l'électricité et leur procédé de fabrication. Kraffe de Laubarède Léonce) [Léonce-Marie-Henri Kraffe de Laubarède et Pierre-Jean-Charles Manalt]. Франц. пат. 1110403, 13.02.56

Предлагается употреблять для термич. и электрич. изоляции массы из тонкоразмолотой слюды, шифера или пемзы со связкой из жидкого стекла с бурой, бентонита или р-ра поливинилового спирта. Формование этих масс должно производиться пластич. выдавливанием через мундштук под давл. 80—600 *кг/см²* при 10—250°. Можно изготовлять изделия разной формы (трубы, плитки) или покрывать этой массой электрич. кабели, получая таким образом жароупорный и изолирующий слой. Приводится несколько составов масс. А. Говоров

35126 П. **Способ производства керамических теплоизоляционных материалов. Крамер** (Verfahren zur Herstellung keramischer Wärmeisolierkörper. Cramer Eduard). Пат. ФРГ 898269, 30.11.53 [Keram. Z., 1956, 8, № 2, 80 (нем.)]

Способ отличается тем, что к керамич. массе добавляется 15—25% CaO или MgO. После обжига до 1000—1100° об. вес продукта $\leqslant$0,5 *г/см³*. П. Беренштейн

35127 П. **Способ изготовления облицовочной керамики методом сухого прессования. Бюиван, Арно** (Procédé perfectionné pour la fabrication, par voie sèche, des carreaux, plinthes et des revêtements céramiques destinés aux locaux d'habitation. Buivan Tiem, Arnaud Joseph). Франц. пат., 1110435, 13.02.56

Предлагается изготовлять облицовочные плитки, плинтусы и т. д. сухим прессованием тонкоизмельченной и увлажненной паром глинистой массы, содержащей компоненты, способные при последующей низкотемпературной обработке давать быстротвердеющие гидросиликаты. Перечисляются преимущества такой технологии. А. Говоров

35128 П. **Метод изготовления искусственно окрашенных гранул, а также листового кровельного материала прилипанием гранул к липкой поверхности. Лодж** (Artificially colored roofing granules, method of making same, and a sheet body having an adherent surfacing of said granules. Lodge James R.) [Minnesota Mining and Manufacturing Co.]. Пат. США 269581, 30.11.54

Светлоокрашенные гранулы изготовляются на основе минер. гранул, покрытых светлоокрашенным пигментом и частицами тонкоизмельченной гидроокиси алюминия с размером частиц в среднем $< 40$ μ, которые образуют водоустойчивый, водонерастворимый силикатный материал. Окрашенное покрытие прочно связывается с поверхностью основных гранул. В. Клыкова

35129 П. **Магнезитовая масса. Зельнер** (Magnesiamasse. Sellner Franz) [Österreichisch-Amerikanische Magnesit A. G.]. Пат. ФРГ 924556, 7.03.55

Набивная масса из плавленого магнезита для трамбования огнеупорной футеровки тиглей, подин электропечей и др., отличающаяся подобранным зерновым составом: мелкая фракция $<0{,}2$ *мм* составляет $>15\%$, крупная $>3$ *мм* — $>50\%$. Размеры наиболее крупных зерен могут доходить до $^1/_3$ толщины стенки набиваемого тигля. В качестве примера приведен зерновой состав массы для тигля с толщиной стенки 130 *мм* (в вес.%): зерен $<$ 0,1 *мм* 25, 0,1—0,3 *мм* 20, 6—10 *мм* 18, 10—15 *мм* 16, связка 1. В качестве связки может использоваться мокромолотый плавленый магнезит. А. Леонов

35130 П. **Способ производства магнезиальных изделий. Хикс, Остин** (Process of manufacturing magnesia products. Hicks James C., Austin Leslie W.) [Kaiser Aluminum & Chemical Corp.]. Канад. пат. 517382, 11.10.55

Способ произ-ва плотных магнезиальных изделий заключается в следующем: а) в качестве сырья используют MgO, содержащую $\geqslant 95\%$ MgO, $<2\%$ $SiO_2$ и $<2\%$ CaO; б) часть MgO (I) обжигают при т-ре $>1600°$ в течение $>1$ часа, другую часть MgO (II) обжигают при 1200° в течение 15—45 мин. и размалывают: I до зерна $<0{,}074$ *мм* (бóльшая часть зерен $<10$ μ); II — до зерна $<0{,}074$ *мм* (бóльшая часть зерен $<44$ μ); в) составляют шихту (в вес. %): I 50—95; II 50—5; г) прессуют изделия под давл. $>770$ *кг/см²* и обжигают при т-ре $\geqslant 1650°$. А. Черепанов

35131 П. **Метод кладки огнеупорных камней, особенно магнезитовых и хромомагнезитовых, а также необходимые для этого вспомогательные средства. Консолати, Скалла** (Verfahren zur Vermauerung feuerfester Steine, insbesondere von Magnesitsteinen und Chrommagnesitsteinen, sowie hiezu geeignete Mittel. Consolati Ferdinand, Skalla Norbert), [Österreichisch Amerikaniscne Magnesit A.-G.]. Австр. пат. 180579, 27.12.54 [Zement-Kalk-Gips, 1956, 9, № 6, 301 (нем.)]

Для кладки огнеупорных камней, особенно магнезитовых и хромомагнезитовых с соблюдением относительно высокой прочности заполненного р-ром шва, предлагается применять твердые плитообразные вкла-

дыши из сухого, отвердевшего огнеупорного р-ра, нанесенного на картон. Картон имеет отверстия, в которые заливается р-р. Е. Штейн

35132 П. **Метод изготовления шарообразных тел. Егер** (Verfahren zur Herstellung von kugelförmigen Gebilden. Jaeger Gustav) [Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler]. Пат. ФРГ 941838, 19.04.56

Метод изготовления шарообразных тел из непластичных высокоогнеупорных окислов, напр. $Al_2O_3$, заключающийся в том, что сначала готовят полуфабрикат в виде цилиндрич. или плоской заготовки; конструкция литейных или прессовых форм должна обеспечивать получение заготовок, имеющих насечки, глубина которых составляет $\sim 1/3-2/3$ диаметра заготовки. Заготовки получают методом литья из расплавленных окислов, литьем из шликера или прессованием ленты, выходящей из ленточного пресса. После затвердевания или сушки заготовки обжигают при высоких т-рах; так, напр., обжиг изделий из $Al_2O_3$ производят при 1900° в печах, работающих по принципу поверхностного горения. После обжига заготовки разбивают на отдельные части по насечкам и обрабатывают с водой в шаровых мельницах для придания им шарообразной формы. Изделия используются преимущественно для высокотемпературных теплообменников. Г. Масленникова

35133 П. **Синтез карбида кремния. Ван-дер-Пил** (Synthesis of silicon carbide. Van der Pyl Edward) [Norton Co.]. Пат. США 2729542, 3.01.56

Предложен непрерывный способ синтеза SiC. Исходную смесь (в вес. ч.): смолопековый кокс 240, кварцевый песок 400, NaCl 8— плотно набивают в цилиндрич. углеродистые контейнеры, открытые по концам, диам. $\sim$ 125 *мм*, которые постепенно (примерно через каждые 15 мин.) вводят в графитовую трубу с внутренним диам. 133 *мм*, длиной $\sim$1,5 *м*. Графитовая труба нагревается методом сопротивления или индукционным до 2650°, причем из смеси синтезируется SiC в форме гексагональных кристаллов от $50 \times 5 \times 10$ до $500 \times 500 \times 50$ μ. Содержание остаточного графита в продукте не $> 28\%$; графит удаляют помолом смеси и промывкой. SiC используют для произ-ва абразивов. Над участком трубчатой печи, где синтезируется SiC, установлен сборный колпак для улавливания CO, которая, сгорая, дает $CO_2$, используемую для производства сухого льда. Даны 4 чертежа печи.

И. Смирнова

35134 П. **Устройство для перемещения отформованных керамических изделий с поверхности резательного столика на расположенный под ним транспортер. Келлер** (Einrichtung zum Überführen keramischer Formlinge von der Unterstützungsfläche für die abgeschnittenen Formlinge eines Abschneiders auf einen tiefer liegenden Förderer. Keller Aloys) [C. Keller & Co.]. Пат. ФРГ 937877, 19.01.56

Отформованный кирпич, стоящий на тычковой стороне, пододвигается к отверстию в поверхности резательного столика и опрокидывается под влиянием собственного веса, а затем скользит либо по наклонной металлич. поверхности, либо по небольшому рольгангу, после чего попадает на транспортер.

Л. Плотников

35135 П. **Способ изготовления керамических масс и шликеров. Фаборский** (Způsob přípravy keramických hmot a břeček. Fáborský Miloslav), Чехосл. пат. 85510, 1.02.56

С целью борьбы с выделением газов при вылеживании керамич. масс и при выстаивании керамич. шликеров перед употреблением к массе при ее изготовлении добавляют ядовитые в-ва, как, напр., $Na_2As$ или NaCN, в кол-ве 0,005—0,05% от веса сухой массы; эти в-ва уничтожают жизнедеятельность анаэробных микроорганизмов, вредно влияющую на свойства изделий, изготовленных из керамич. масс и шликеров.

С. Глебов

---

**См. также:** Устранение пылеобразования 36643

## *Стекло*

Редакторы *О. К. Ботвинкин, С. И. Горелкина, С. И. Иофе*

35136. **Современные представления о строении стекла. Шатава** (Dnešní názory na strukturu skla. Šatava Vladimír), Sklář a keramik, 1956, 6, № 9-10, 216—220 (чеш.)

Обзор литературных данных, охватывающий определение понятия о стекле (С) и структурной решетке С, связей в структуре С, строение С с точки зрения термодинамики, процесс стеклообразования.

Е. Стефановский

35137. **О механизме стеклообразования. Ботвинкин О. К., Шпильков Е. М.,** Стекло и керамика, 1956, № 10, 1—5

Петрографическим методом исследован характер растворения зерен кварца в расплаве силикатов на 20 составах 3-компонентных стекол в системе $SiO_2$—$CaO$—$Na_2O$. Установлено, что кварц в процессе варки стекла претерпевает полиморфные изменения и находится в стекломассе в виде изотропного метакристобалита с показателем преломления $n_D = 1{,}49$. Лишь небольшое кол-во метакристобалита при длительной выдержке превращается в тридимит. Модификационные превращения протекают одновременно с растворением кварца в расплаве, но гораздо быстрее. При рассмотрении механизма растворения авторы предполагают, что расплав носит ионный характер, что наиболее подвижные ионы $Na^+$, $K^+$ взаимодействуют с $SiO_2$. Дана схема растворения твердого в-ва при стеклообразовании: грубая твердая частица — блоки различной дисперсности — колл. дисперсия — мол. дисперсия. М. Ходаковский

35138. **Кристаллизация в старинных стеклах. Тушинский** (Krystalizacja w szkłach zabytkowych. Artykuł dyskusyjny. Tuszyński Wacław), Szkło ceram., 1956, 7, № 11, 321—323 (польск.)

Автор рассматривает неорганич. стекла как в-ва, находящиеся в термодинамич. неустойчивом равновесии. В некоторых из оптич. стекол с течением времени замечается помутнение, что указывает на возможность кристаллизации стекол при обычной т-ре. Рассмотрено ур-ние Смита: $R = K(t_1 - t) \cdot \eta \cdot a$, где $R$ — скорость кристаллизации, $\eta$ — вязкость стекла, $K$ и $a$ — константы, зависящие от вида стекла, $t$ — т-ра ликвидуса, а $t_1$ — т-ра, при которой скорость кристаллизации равна $R$. Путем анализа и преобразования ур-ния Смита выведено другое ур-ние, выражающее зависимость линейной скорости роста кристаллов от т-ры стекломассы. См. также РЖФиз, 1957, 6439. С. Глебов

35139. **Влияние окислов марганца на физико-химические свойства стекол. Петровский Г. Т.,** Сб. студ. работ. Ленингр. технол. ин-т им. Ленсовета. Л., 1956, 22—29

Показана целесообразность применения окислов Mn в произ-ве некоторых промышленных стекол. Дан краткий обзор большого кол-ва работ, посвященных вопросам растворимости в стекле окислов Mn, действию MnO как плавня — разжижителя, вязкости Mn-стекол, влиянию MnO на электрич. свойства стекла и т. д. Делается вывод, что закись Mn при ее введении в стекло придает ему многие ценные свойства, причем возможно получение слабоокрашенных сте-

кол. Учитывая, что MnO является сильным плавнем, особенно желательно ее применение в электротехнич. стеклах взамен части щел. окислов, а также взамен дефицитных $B_2O_3$ и PbO. В. Мейтина

**35140. Термическое расширение двойных щелочно-силикатных стекол. Шермер** (Thermal expansion of binary alkali silicate glasses. Shermer Herman F.), J. Res. Nat. Bur. Standards, 1956, **57**, № 2, 97—101 (англ.)

Исследовано термич. расширение ряда двойных стекол в системах: $Na_2O—SiO_2$; $Li_2O—SiO_2$ и $K_2O—SiO_2$. Измерение коэфф. термич. расширения проводилось в интервале т-р от комнатной до т-ры размягчения. Термич. расширение стекол исследовалось интерферометрич. методом. Скорость нагревания образцов составляла 2° в 1 мин. Все стекла показали повышенное термич. расширение с увеличением содержания щел. окисла. Т-ра начала деформации уменьшается с увеличением содержания щел. окислов. При изменении содержания в стекле $Li_2O$ от 19,0 до 24,6 вес. % т-ра начала деформации снижается от 498 до 477°, а коэфф. термич. расширения в интервале от комнатной т-ры до 100° изменяется от $95{,}2 \cdot 10^{-7}$ до $109{,}5 \cdot 10^{-7}$. Изменение содержания $Na_2O$ в стекле от 20,8% до 38% ведет к понижению т-ры начала деформации от 507 до 467°, а коэфф. линейного расширения увеличивается от 97,5 до $152{,}1 \cdot 10^{-7}$. Изменение содержания $K_2O$ от 24,7 до 42,2% понижает т-ру размягчения от 528 до 454° и повышает коэфф. расширения от 101,2 до $163{,}5 \cdot 10^{-7}$. Н. Павлушкин

**35141. Электропроводность борно-свинцовых стекол в области температур ниже интервала размягчения. Кудашев Г. Х.,** Уч. зап. Казанск. гос. пед. ин-та, 1955, вып. 10, 225—228

Исследована электропроводность борно-свинцовых стекол (С) с содержанием $B_2O_3$ от 99,80% до 63,70% и PbO от 0,20% до 36,30%. Показано, что зависимость уд. электропроводности исследованных С от абс. т-ры — $T$ выражается ф-лой $\lg\sigma = A - B/T$, где $A$ и $B$ — постоянные, зависящие от состава С. Установлено, что борно-свинцовые С при одних и тех же температурных условиях обладают более повышенной электропроводностью, чем борно-бариевые С. При некоторых конц-иях проводимость борно-свинцовых С испытывает резкие изменения. По характеру изменения кривой проводимости борно-свинцовые С отличаются как от борно-щел., так и от борно-бариевых и борно-цинковых С. От борно-щел. эти С отличаются тем, что в пределах определенной области конц-ии PbO коэфф. $B$ в ур-нии остается постоянным. Отличие борно-свинцовых от борно-бариевых и борно-цинковых заключается в том, что при достижении определенной конц-ии PbO коэфф. $B$ возрастает. Н. Павлушкин

**35142. К теории полировки стекла. Каллер** (Zur Poliertheorie des Glases. Kaller Adolf), Silikattechnik, 1956, **7**, № 10, 380—390, 399 (нем.; рез. англ., русс.)

Подвергая крит. рассмотрению существующие теории процесса полировки стекла, автор указывает, что ни одна из них не дает удовлетворительного объяснения этого процесса. На основании собственных экспериментов он полагает, что процесс полировки представляет собой сложное сочетание хим. р-ций, протекающих между поверхностью стекла, водой, полирующим порошком и полирующим инструментом. Вода гидролизует поверхность стекла с образованием слоя геля кремнекислоты. Карбоксильные группы смолы, а в волокнах шерстяного полировальника — карбоксильные и аминогруппы высокомолекулярных белковых в-в, представляют собой химически активные группы, способные к обменным р-циям с катионами и анионами стекла. Главную часть работы в процессе полировки выполняет полировальный порошок, который должен состоять из тонкодисперсных частиц с большой уд. поверхностью и значительной хим. активностью. Процесс полировки осуществляется при измельчении первичных кристаллов полировального порошка, имеющих размеры от $10^{-7}$ до $10^{-4}$ *см*. При измельчении кристаллов отрываются имеющиеся в них места с нарушениями кристаллич. структуры, напр. в виде «катионных и анионных пустот», а также образуются новые на плоскостях, ребрах и углах кристаллов. Обладающие повышенной хим. активностью дефектные места кристаллич. решетки приходят в соприкосновение (в мол. масштабе) с компонентами стекла, насыщаются последними, благодаря чему и происходит удаление поверхностного слоя стекла. Физ. явления, по мнению автора, могут принимать в процессе полировки стекла лишь косвенное участие. Термопластич. эффект сглаживания поверхности вообще не наступает. Библ. 61 назв. См. также РЖХим, 1956, 78789. А. Корелова

**35143. Изучение возможности использования металлургического шлака в качестве красителя стекломассы. Василев, Воденичарова** (Проучване възможностите за използуване металургичния шлак като оцветител на стъкломасата. Василев Ив., Воденичарова Цв.), Лека промишленост, 1956, **5**, № 8, 16—19 (болг.)

В качестве красителя для бытового, хим. и фармацевтич. стекла можно использовать отходы некоторых произ-в, в частности различные металлургич. шлаки (Ш), представляющие собой многокомпонентные силикатные системы. Окрашивающая способность Ш зависит от содержания в них красящих компонентов — сульфида Fe, S, Mn и т. д. Получаемые при произ-ве серого и белого чугуна Ш могут давать цвет от желтого до кофейного с красноватым оттенком и даже совсем темное стекло. Как показали опыты, цвет стекла зависит только от кол-ва и вида применяемого Ш и не зависит от т-ры плавки стекла и от наличия в шихте окислителей или восстановителей. Наиболее итенсивную окраску дают Ш, получаемые при произ-ве белого чугуна, так как они содержат больше марганца и сульфида Fe, чем Ш серого чугуна. Для получения хорошего лимонно-желтого цвета Ш необходимо очистить от примесей элементарного Fe. В противном случае получается желтый цвет с зеленовато-кофейным оттенком. Варка стекла производится при 1440—1480°. Полученное цветное стекло хорошо шлифуется и гранится. В. Рыжиков

**35144. Сварка предварительно напряженного стекла с металлом. Принцип, процесс изготовления и техническое использование. Адам, Эспе, Шварц-Бергкампф** (Tlakové zátavy skla. Princip, výroba a technické použití. Adam H., Espe W., Schwarz-Bergkampf E.), Slaboproudý obzor, 1955, **16**, № 4, 208—215 (чеш.; рез. русс., англ., франц., нем.)

Описан способ сварки стекла с металлом, используемый при изготовлении вакуумных приборов для радиотехнич. и электротехнич. целей. Принцип способа: между металлич. обоймой из мягкой стали ($<0{,}1\%$ C) или Fe и внутренним проводом (одним или несколькими) вваривают стеклянный кружок, служащий диэлектриком. Внутренний провод делают из FeCr (30% Cr) или сплава Novar (18% Cr + 1 Mo + 81% Fe) и др., а стеклянный кружок из Sn-содержащего стекла (напр., Osram M.); коэфф. теплового расширения обоих материалов близки между собой (от 20 до 300° соответственно $106 \cdot 10^{-7}$; $96 \cdot 10^{-7}$). Места сварки предварительно покрывают тонким слоем железистой эмали с добавкой жидкого стекла. Деталь в сборке помещают в электропечь, нагревают до 830°, выдерживают

несколько минут и охлаждают со скоростью ~ 1° в 1 мин. После сварки стеклянный кружок находится в предварительно напряженном состоянии; при изменениях т-ры вакуумная плотность сварки не нарушается. Приведены ф-лы для расчета размеров свариваемых деталей в зависимости от свойств материалов, примеры применения метода для изготовления деталей тиратронов, ртутных выпрямителей и др. приборов (23 рис.). С. Глебов

**35145. Влияние химического строения стеклянного волокна на его свойства. Марцокки** (The chemical structure of glass fibers and its effect on properties. Marzocchi Alfred), Papers Amer. Assoc. Text. Technologists, 1954, **9**, № 2, 88—89 (англ.)

Стекло рассматривается как термопластичный неорганич. полимер, область т-ры выработки которого ~ 1090°. Внутреннюю структуру стеклянного волокна (СВ) можно представить в виде непрерывной решетки, размеры которой определяются длиной и диаметром волокон; вследствие жесткости и непрерывности внутреннего строения СВ, гибкость его может быть достигнута за счет вытягивания до чрезвычайно малого диаметра. Удлинение СВ ~3—4%; СВ не имеет предела текучести и обладает очень большой упругостью: усталости стекла при изгибе СВ не наблюдается. Прочность СВ на растяжение составляет ~280 *кг/мм²* по сравнению с 7 *кг/мм²* для массивного стекла; это следует отнести за счет больших внутренних напряжений, образующихся вследствие резкого охлаждения из расплавленного состояния, а также свободной от повреждений поверхности; в СВ отсутствует ориентировка молекул, определяющая прочность органич. волокон. Отжиг СВ при повышенных т-рах приводит к постепенному снижению прочности на растяжение наряду с возрастанием плотности; это объясняется уплотнением рыхлой структуры СВ, зафиксированной при резком охлаждении; величина и скорость этого уплотнения, получающегося при ослаблении напряжений, возрастает с т-рой, начиная с 205—260°. Коэфф. трения между СВ очень велик, вследствие чего СВ очень неустойчиво к истиранию и нуждается в нанесении замасливателя. Ввиду отсутствия повреждений на поверхности СВ прочность прилипания к нему связующих должна обеспечиваться хим. связями. В СВ не наблюдается никакой текучести под нагрузкой при т-рах ниже 260°; выше этой т-ры деформации очень малы до т-ры 537°. Приведены соображения об окрашивании СВ в различные цвета. С. Иофе

**35146. Прессование при производстве многослойного безопасного стекла. Ледерер** (Lisování při výrobě bezpečnostního skla lepeného. Lederer Jiří), Sklář a keramik, 1956, **6**, № 9-10, 224—225 (чеш.)

При «сухом» способе изготовления трехслойного стекла прослойка из поливинилбутираля кладется в сухом виде, подвергается подпрессовке в обогреваемом электрич. канале, после чего производится прессование гидравлич. прессами при повышенной т-ре. Прессование происходит при максимально возможной т-ре с применением давлений 10—14 *атм*; продолжительность операции 2 часа. Е. Стефановский

**35147. О получении пеностекла из полоцкой и витебской легкоплавких глин. Безбородов М. А., Конопелько И. А.,** Сб. науч. работ. Н.-и. ин-та стройматериалов БССР, 1955, № 4, 210—221

Исследование показало, что стекла, сваренные из полоцкой и витебской легкоплавких глин с добавками 25—35% мела и 5—10% песка, пригодны для произ-ва пеностекла при т-ре вспенивания 950—1050°. В качестве газообразователя рекомендуется кокс в кол-ве 3% от веса стекла. Описан разработанный авторами «лодочный» способ определения т-ры вспенивания, который позволяет непосредственно наблюдать за процессом вспенивания в широком интервале т-р. П. Беренштейн

**35148. Стеклянные дисперсии — их возможное значение для промышленности. Манро** (Glass dispersions — their potential value to industry. Munro G. H. J.), Metalwork. Product., 1956, **100**, № 32, 1513 (англ.)

Стекло недавно стали применять как смазку при горячей обработке металлов, в частности при протяжке стали. Значительные потери в результате окисления могут быть уменьшены применением защитных стеклянных покрытий. Для этой цели фирма Ачесон Коллоид выпустила в продажу диспергированное стекло, которым покрывают металлы, подвергающиеся горячей обработке. Такая дисперсия играет роль защитного от окисления покрытия, а также смазки при протяжке, штамповке и т. п. Стекло для этой цели очень тонко измельчается и затем диспергируется в различных р-рителях или смолах, напр. в силиконах, а также в минер. маслах и лаках. Лучшие результаты получены со стеклом, диспергированным в этиловом или изопропиловом спирте, в целях исключительно тонкого покрытия холодного металла перед его термич. обработкой. Особые трудности были при получении составов для обработки титановых сплавов; приходилось учитывать флюсующее действие некоторых стекол, их вязкость и степень дисперсности. Значительные работы, проведенные в пром-сти, позволили рекомендовать препарат 1205В (полуколлоидальное стекло в изопропаноле). Техника покрытия состоит в очистке поверхности металла, предпочтительно нагреванием до 80—90°, и в последующем нанесении защитного слоя погружением, кистью, распылением или электростатич. методом. Покрытие высушивается на воздухе или в сушилке. Н. Павлушкин

**35149. Декорирование местным удалением заглушенности глухих глазурей. Бирбрауэр** (Dekoration durch Enttrübung. Bierbrauer Gebbard), Keram. Z., 1956, **8**, № 9, 455 (нем.)

Майоликовые изделия покрывались глухими глазурями (Г) состава: 1) борная Г (в вес. ч): бората кальция ($CaO \cdot B_2O_3 \cdot H_2O$) 8, буры 2, полевого шпата 10, окиси Zn 2; 2) титановая Г (в вес. ч.): свинцового сурика 200, кварца 40, каолина 10, окиси Zn 20, окиси Ti 15. Обжиг при 950°. 1-я глухая Г получалась чисто-белой и 2-я — светло-кремового цвета. Прозрачные Г состава (в вес. ч.): свинцового сурика 100, кварца 75, каолина 10, свинцового сурика 100, кварца 50 — наносились на отдельные участки или под глухую Г или по сырой глухой Г. В процессе обжига прозрачные Г растворяли глушители и образовывали прозрачное стекло. При подкраске прозрачного стекла растворяющимися в нем окислами CoO, CuO и др. можно получать разнообразные красочные эффекты. С. Туманов

**35150. Соображения о применении однократного обжига в керамическом производстве** (Contribution à l'application industrielle de la monocuisson.—), Ind. céram., 1956, № 479, 223—229 (франц.)

Однократный обжиг глазурованных керамич. изделий требует повышения их прочности в воздушно-сухом состоянии и корректирования состава глазури. Описываются опыты по вводу в состав глазури различных производных карбоксиметилцеллюлозы и других клеящих материалов. Глазури с этими добавками в кол-ве 0,05—1% наносились на необожженные изделия. Определялась плотность глазури, ее оседаемость, скорость высыхания на изделии, склонность к растрескиванию, прочность и адгезия в сухом состоянии. Отмечались также дефлоккуляция глазури и склонность ее к загустеванию. Результаты сведены в таблицу. Наилучшие результаты получены с Na-произ-

водным оксиметилцеллюлозы. Все перечисленные свойства глазури оказались удовлетворительными.

С. Туманов

**35151. Декорирование керамических и стеклянных изделий благородными металлами. Стефанов** (Декориране на керамични и стъклени изделия с благородни метали. Стефанов Ст.), Лека промишленост. 1956, **5**, № 10, 22—25 (болг.)

Рассматриваются методы декорирования керамич. и стеклянных изделий благородными металлами (Au, Ag и Pt) и способы получения препаратов этих металлов.

В. Рыжиков

---

**35152 П. Электропроводящие изделия и способ их производства. Олсон** (Conductive article and production thereof. Olson Earl P.) [Pittsburgh Plate Glass Co.]. Канад. пат. 517649, 18.10.55

Описан метод нанесения на немутнеющую стеклянную основу электропроводящего покрытия, состоящий в обработке стеклянной основы, имеющей состав (в вес. %): $Na_2O$ 10—15, CaO — 5—15, $SiO_2$ 70—75, MgO 2—10, хим. агентом (глина, каолин), имеющим хим. сродство к Na; благодаря этому уменьшается кол-во $Na_2O$ на поверхности стекла. Затем нагревают обработанное стекло при т-ре $\sim 204°$, но ниже т-ры размягчения стекла; нагретое стекло приводят в соприкосновение с пленкообразующим разлагающимся соединением олова. При этом на поверхности стекла осаждается прозрачное электропроводящее покрытие. В качестве покрытий могут применяться глина или каолин, а прозрачный электропроводящий слой может состоять из соединений Sn, Cd или In.

С. Иофе

**35153 П. Метод нанесения легко диффундирующего слоя на поверхность стекла. Янссен, Линден** (Method of applying light-diffusing layer to a glass surface. Janssen Gerardus Hendrіcus, Linden Petrus Cornelis van der) [Hartford National Bank and Trust Co.]. Пат. США 2727830, 20.12.55

Слой наносится путем воздействия на него газообразных продуктов окисления, полученных при сгорании в-в из группы Р, окислов Р и гидрида Р. На обработанную указанным способом поверхность стекла наносится MgO, полученная сжиганием Mg или его сплавов.

Н. Павлушкин

**35154 П. Метод уменьшения трения стекла. Барри** (Method of reducing glass friction. Barry Arthur J.) [The Dow Chemical Co.]. Канад. пат. 518025, 1.11.55

Стекло покрывается антифрикционной пленкой, эффективность которой не уменьшается до 200°. Пленка получается путем обработки стекла различными препаратами кремнийорганич. соединений (разб. р-ры масляных продуктов гидролиза лаурилдихлорсилана, фенилдихлорсилана, стеарилдихлорсилана).

Н. Павлушкин

**35155 П. Способ и аппаратура для быстрого отжига листового стекла при непрерывном производстве. Лон** (Procédé et dispositifs pour la recuisson rapide du verre en feuilles en production continue. Long Bernard) [Cies Réunies des Glaces et Verres Spéciaux du Nord de la France]. Франц. пат. 1053571, 3.02.54 [Verres et réfract., 1954, **8**, № 4, 199 (франц.)]

Вертикально вытягиваемый лист стекла (С) проходит через пару валиков, затем через рефлектор, предназначенный для выравнивания т-ры листа. Короб рефлектора изготовлен из тонких металлич. листов, внутренняя сторона которых отражает ИК-лучи. Лист С после этого проходит через камеру с водяным охлаждением, где он равномерно остывает до т-ры $T_1 <$ т-ры трансформации. Конвекция устраняется при помощи горизонтальных пластин из легкого металла с тонкой латунной бахромой, прикасающейся к С, но не царапающей его. Затем С симметрично охлаждается сжатым воздухом до т-ры, требуемой для отрезки. Рефлектор и камера состоят из 2 частей и входят одна в другую, а просвет между ними может быть отрегулирован с помощью подвижных рычагов. При толщине листа в 5 *мм* время, требуемое для выравнивания т-ры <2 мин., для охлаждения излучением $\sim$ 2 мин., для окончательного остывания <1 мин. Этот способ может также применяться в произ-ве листового литого С.

С. Иофе

**35156 П. Составы стекла для получения стекловолокна. Тид, Тули** (Composition of glass in fibrous form. Tiede Ralph L., Tooley Fay V.) [Omens-Corning Fiberglas Corp.]. Канад. пат. 514610, 12.0.55

Предлагаются следующие составы (в вес. %):

| | $SiO_2$ | $TiO_2$ | $ZrO_2$ | $B_2O_3$ | $Na_2O$ | $Al_2O_3$ | F |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| I | 50—62 | 2,5—16 | 2,5—16 | до 12 | 10—20 | до 10 | 0,5—8 |
| II | 55—60 | 4—12 | 1—7 | 5—8 | 11—15 | 3—5 | 3—5 |
| III | 57,8 | 7,7 | 3 9 | 7 7 | 14,5 | 4,9 | 3,5 |
| IV | 50—62 | 2.5—16 | 1—16 | 2—12 | 10—20 | 1—10 | 0,5—8 |

В составах I и IV сумма $TiO_2 + ZrO_2$ не должна быть > 25%.

С. Иофе

**35157 П. Способ и аппаратура для нанесения жидких веществ на минеральные волокна. Пирсон** (Method and apparatus for applying liquid materials to fibers. Pearson Arthur J.) [Owens-Corning Fiberglas Corp.]. Пат. США 2707690, 3.05.55

Способ обработки минер. волокон, получаемых путем раздувания газом расплавленного материала, заключается в том, что в камеру, в которой образуются волокна, направляются регулируемые струи клеящего в-ва и замасливателя.

С. Иофе

**35158 П. Способ производства минеральной шерсти** (Method for producing mineral wool) [Aktiebolaget Statens Skogsindustrier]. Англ. пат. 726122, 16.03.55

Способ заключается в формовании минер. волокон из взвести, отложении их на дно камеры в виде мата и в непрерывной подаче мата из камеры на конвейерную ленту. В процессе наращивания мата в камере он подвергается вибрации для соответствующей ориентации волокон в целях получения более плотной структуры и повышения теплоизоляционных свойств. Вибрация может передаваться мату через один или несколько элементов цепи конвейера либо при помощи нажимного вала, расположенного у выхода из камеры.

С. Иофе

**35159 П. Повышение устойчивости окон против взрывов** (Perfectionnements aux fenêtres résistant aux explosions.) [Pittsburgh Platt Glass Co.]. Франц. пат. 1100542, 21.09.55 [Verres et réfract, 1956, **10**, № 1, 23 (франц.)]

Для того чтобы окно выдерживало большое давление воздуха, остекление производят из 4 отдельных сегментов листового стекла с промежуточной прокладкой из пластифицированного поливинилацетата. Смежные стороны треугольников слегка раздвинуты и между ними образуются сравнительно узкие каналы, на которые накладываются эластичные ленты, напр., из вулканизированной резины. Описан способ заделки стекол в раму. Опыты показали, что такое окно остается неповрежденным после 5 последовательных испытаний, при которых быстро создавали разность давлений в 1800 *кг/см²*.

Ст. Иофе

**35160 П. Усовершенствование способа заделывания небольших отверстий в стеклах двойного остекления.** (Perfectionnements aux moyens d'obturation des petits orifices d'évent des vitrages doubles) [Pittsburgh Plate Glass Co.]. Франц. пат. 1080192, 7.12.54 [Verres et refract., 1955, **9**, № 2, 100 (франц.)]

После спайки краев стеклянных листов, находящих-

ся в нагретом состоянии, разогревают с помощью горелки место вокруг отверстия, затем надавливают графитовым пуансоном таким образом, чтобы образовалось небольшое углубление. После удаления пуансона в углубление закладывают стеклянный шарик, покрытый каким-нибудь диэлектриком. Расплавленный токами ВЧ шарик герметически закрывает отверстие.
Ст. Иофе

**35161 П. Способ и аппаратура для изготовления стеклянных колб для электронных трубок** (Procédé et dispositif de fabrication d'ampoules en verre pour tubes électroniques) [Philips Patentverwaltung G. m. b. H., N. V. Philips'Gloeilampenfabrieken] Франц. пат. 1081328, 17.12.54 [Verres et réfract, 1955, 9, № 2, 104 (франц.)]

Для изготовления цилиндрич. колб с утолщением у цоколя используют колбу без утолщения, приваривают ее к цоколю и с помощью графитовой формы, передвигающейся вдоль цилиндра, придают колбе кольцеобразную утолщенную форму.
Ст. Иофе

**35162 П. Токопроводящее покрытие для электрообогрева стекла** (Elektroconductive articles) [Pittsburgh Plate Glass Co.]. Англ. пат. 737371, 28.09.55

На поверхность стекла (или фарфора, слюды, карбидов Si и W и др. огнеупорных материалов) наносят токопроводящее покрытие (ТП) или ТП — полосы, а по кромкам стекла — шины (Ш) для подвода тока. Ш состоят из порошка металлич. Au или Ag и связки из окислов Si, Pb и B, замешанных на масле или скипидара. После нанесения Ш по кромкам стекла последнее нагревают до 200—430° и наносят на его поверхность методом распыления соль Sn (напр., водн. р-р $SnCl_4$) с восстановительным агентом (напр., $CH_3OH$ или хлоргидрат фенилгидразина), в результате чего на стекле образуется ТП. Вместо окиси Sn можно применять также токопроводящие окислы Cd, Sb, Co, Zn, In, Si, Ti, Ag, Tl, Cr, Pt и др. металлов, приготовленные из бромидов, хлоридов или ацетатов этих металлов. Поверхности стекла, которые должны быть оставлены без ТП, защищают пастой, состоящей из $SiO_2$, $Al_2O_3$, щелочей или соединений B и жидкой фазы (напр., $CH_3OH$, глицерин и т. п.), которую затем смывают. Описаны варианты конструкций стекол с различным расположением ТП или с применением ТП различной проводимости.
В. Злочевский

**35163 П. Спайка стеклом двух соприкасающихся деталей из различных материалов. Уврар** (Glasverschmelzung zwischen zwei sich berührenden Teilen aus verschiedenen Stoffen. Ouvrard Louis) [Compagnie Générale de Télégraphie sans Fil]. Пат. ФРГ 924677, 7.03.55

Патентуется способ изготовления таких вакуумплотных стеклянных спаев между отдельными деталями воздухонепроницаемых электронных трубок, для которых практически полностью предотвращается образование трещин. Спай отличается тем, что стекло, помещаемое снаружи места контакта, спаивается с одной стороны с одной деталью, с другой стороны — с другой деталью, причем предусматривается рыхлый деформируемый промежуточный слой между краем места контакта и стеклом, благодаря чему избегается точка непосредственного тройного соединения между стеклом и двумя спаиваемыми деталями. Промежуточный слой состоит из рассыпчатого минер. порошка, т-ра плавления $t_{пл}$ которого значительно выше $t_{пл}$ стекла для спая. Хорошие результаты были достигнуты с порошком из глинозема и окиси Mg. Промежуточный слой может состоять из любого зернистого порошкообразного в-ва: керамики, слюды, стекла, металла, графита, которое может перенести $t_{пл}$ стекла и не спекается в процессе спаивания в плотную твердую массу. Метод применим для спайки керамики с металлом, а также стекла с металлом или керамикой.
А. Бережной

**35164 П. Метод электроплавки стекла. Адамс, Хокинс** (Procédé de fusion électrique du verre. Adams Osborne, Hawkins Frank S.) [The General Electric Co. Ltd]. Франц. пат. 1097170, 30.06.55 [Verres et réfract., 1955, 9, № 6, 324 (франц.)]

Патентуется метод для плавки или размягчения стекла, затвердевшего в углублениях стенок стекловаренной печи, служащих для установки погружаемых электродов. Для этого в углубления вводят 2 маленьких дополнительных электрода (в виде графитовой палочки клинообразной формы), соприкасая их со стеклом, а в начале операции — между собой. Между этими электродами, соединенными последовательно с сопротивлениями в несколько *ом* под напряжением в 100—200 *в*, возникает электрич. дуга, разогревающая стекло. Постепенно раздвигая электроды, погружают их нажатием в размягченное стекло, которое становится проводником, на глубину от 1 до 2 *мм* и продолжают операцию до тех пор, пока все стекло, заключенное в углублениях, расплавится. Время, необходимое для расплавления стекла глубиной 2,5 *см* в прямоугольном углублении размером 15 × 6,35 *см*, составляет 30—40 мин.
Я. Матлис

**35165 П. Вертикальная печь со сменными элементами для непрерывной термической обработки керамических, глиняных и стеклянных изделий. Ансальди, Ансальди** (Four vertical à éléments interchangeables pour le traitement thermique a cycle continu de produits ceramiques, argileux et vitreux. Ansaldi B. m, Ansaldi B. G.). Франц. пат. 1110922, 20.02.56 [Ind. ceram., 1956, № 474, 99 (франц.)]

Печь снабжена разборными сменяемыми элементами, могущими накладываться один на другой таким образом, что в собранном виде они могут образовать последовательно: камеру для предварительного подогрева, нагревательную камеру и камеру для предварительного охлаждения. При помощи подъемно-транспортных приспособлений можно осуществлять непрерывную загрузку и разгрузку печи.
Ст. Иофе

**35166 П. Оптическое стекло и способ его изготовления. Вейссенберг, Мейнерт** (Optisches Glas und Verfahren zu seiner Herstellung. Weissenberg Gustav, Meinert Norbert) [Ernst Leitz G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 942945, 9.05.56

Изготовление оптич. стекол, отдельные компоненты которых, напр. $TeO_2$ и $Al_2O_3$, не являются стеклообразующими окислами. Ионы-стеклообразователи отличаются тем, что отношение радиуса катиона $R_к$ к радиусу аниона $R_а$ составляет для них 0,2—0,4. Отношение $R_к/R_а = 0{,}67$. Поэтому $TeO_2$, а также $Al_2O_3$ не могут быть получены в стеклообразном состоянии. Плавлением в золотых, платиновых и корундовых тиглях и охлаждением смеси, содержавшей 10 мол. % $Al_2O_3$ и 90 мол. % $TeO_2$, авторам удалось получить достаточно устойчивое стекло, которое отжигалось в течение недели при т-ре >100°, не обнаруживая признаков кристаллизации. Приводятся составы теллуровых стекол, содержащих в качестве добавок $BeF_2$, $SiO_2$, $B_2O_3$, $GeO_2$, $As_2O_3$, $Sb_2O_3$ и другие окислы, но не содержащих стеклообразующих фосфатов. Т-ра плавления этих стекол лежала в пределах 750—900°, показатель преломления $n_D$ колебался от 1,833 до 2,0515, коэфф. дисперсии $\nu$ — от 25,7 до 19,1. Окраску теллуровых стекол удалось в значительной степени уменьшить применением $TeO_3$ или смеси $TeO_2$ и $TeO_3$ с добавкой к расплаву таких неорганич. перекисей, как $Li_2O_2$, $Na_2O_2$, $BaO_2$ и др. Указанные перекиси и $TeO_3$ при высоких т-рах выделяют кислород, что препят-

ствует восстановлению $TeO_2$ в теллур или в другие степени окисления и снижает окраску. Указывается на возможность получения стекол, содержащих > 50 вес. % $TeO_2$ и необходимые для стеклообразования окислы элементов III группы периодической системы, напр. $Al_2O_3$, с добавкой фторидов LiF, $CaF_2$, $SrF_2$ и $BaF_2$. А. Бережной

**35167 П. Метод электроплавки стекла. Цейсс-Штифтунг** (Method for the electric melting of glass. Zeiss-Stiftung C.) [Jenaer Glaswerk Schott & Gen.]. Англ. пат. 731405, 8.06.55

Применяется ток с частотой 2000, 4000 или 7000 *гц* для того, чтобы предохранить электроды от коллоидального распыления. Электроды из Pt, Mo или W с малой поверхностью и плотностью тока ~ 10 *а/см²*. Нижний электрод может быть из жидкого олова. Охлаждаемые электроды могут находиться в непрерывном движении или сама стекломасса может перемешиваться. Плавильный сосуд может быть из Pt с одним цилиндрич. электродом. Н. Павлушкин

**35168 П. Способ снятия твердых налетов с металлических форм для формования стекла** (Process for the removal of solid deposits from metallic moulds for moulding glass) [Soc. An. des Manufactures des Glaces et Produits Chimiques de St.-Gobain, Chauny & Cirey]. Англ. пат. 718588, 17.11.54

Налеты снимаются жидкостью, приводимой в ультразвуковую вибрацию с частотою в пределах 16 000—50 000 циклов в 1 сек. Жидкость может химически реагировать с налетами. С. Туманов

**35169 П. Способ люстрирования и иризации стекла, эмали и керамических материалов. Серайе** (Procédé pour lustrer et iriser les verres, les émaux et tous matériaux céramiques. Serayet G. F.). Франц. пат. 1076213, 25.10.54 [Verrs et réfract., 1955, 9, № 1, 24 (франц.)]

На изделие, помещенное на вращающуюся подставку в середине камеры, наносится $TiCl_4$, образованный действием $CCl_4$ на $TiO_2$ при 700—800° и разб. сухим $CCl_4$. Камера снабжена системой трубок для отвода избытка газа, который затем проходит через водн. р-р щелочи. Гибкий шланг с зажимом регулирует поток газа, поступающего на изделие, нагретое до 350—450°, на которое через несколько секунд наносится радужное покрытие. Затем изделие обжигается при т-ре 400° и постепенно охлаждается. Толщина нанесенного окисла < 0,1 *мм*. Ст. Иофе

**35170 П. Способ приготовления декорированных стекол, в частности стекол для освещения. Ян** (Verfahren zur Herstellung dekorierter Gläser, insbesondere Beleuchtungsgläser. Jahn Bruno). Пат. ФРГ 930540, 18.07.55

Прозрачное стекло покрывают лаком, по которому равномерно или участками наносят стекольную пыль или более грубые фракции стекла, и обжигают, затем равномерно или участками покрывают бесцветной или окрашенной эмалью и обжигают вторично. С. Туманов

**35171 П. Способ получения легкоплавких безборных свинцовых глазурей. Дейруп** (Verfahren zur Herstellung niedrig schmelzender, borsäurefreier Bleiglasuren. Deyrup Alden J.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. ФРГ 945498, 12.07.56

Введением в состав глазури окиси Bi или висмутовых соединений т-ра плавления глазурей может быть значительно понижена и этим путем можно получать легкоплавкие безборные свинцовые глазури, устойчивые к действию воды и химикалий, мало склонные к образованию цека и отскакиванию. Отмечается, что Bi-содержащие свинцовые глазури окрашены в розовые цвета. Приводятся следующие примерные составы щел. (1) и бесщел. (2) висмутовых легкоплавких свинцовых глазурей (в вес. ч.): 1) 50 $Na_2CO_3$, 20 $BiONO_3 \cdot H_2O$, 390 $Pb_3O_4$, 165 $SiO_2$. 2) 91 $Pb_3O_4$, 30 $BiONO_3 \cdot H_2O$, 30 $SiO_2$. Стекла плавятся в пределах т-р 800—1000°, выливаются в воду, размалываются вместе с красителями, наносятся на изделия и обжигаются в течение 10—15 мин. в муфельных печах при 555°. С. Туманов

**35172 П. Способ спайки стекла с эмалированным железом** (Procédé de scellement du verre à du fer émaillé). [N. V. Philips'Gloeilampenfabrieken.]. Франц. пат. 1099364, 05.09.55 [Verres et réfract, 1956, 10, № 1, 19 (франц.)]

Описывается способ впайки стеклянного окошка в металлич. конус катодной трубки. Эмаль на конусе плавится при т-ре < 900°, а спайка стекла происходит при т-ре > 1000°, при которой большая часть эмали выгорает. Во избежание этого предварительно наносят на эмалированную поверхность, предназначенную для спайки, слой стекла того же состава. Затем производят спайку стекла обычным способом; при повышенной т-ре стекло быстро плавится, образуя защитный слой на эмали до того, как она успеет выгореть. Ст. Иофе

**35173 П. Способ получения борсодержащих эмалей.** (Verfahren zur Herstellung von borhaltigen Emails) [Walter Eckhoff]. Пат. ФРГ 920643, 14.10.54 [Metallwaren-Ind. und Galvanotechn., 1955, 46, № 1, 40 (нем.)]

Описан способ изготовления борных эмалей, при котором в шихту вводят пербораты щел. металлов, главным образом перборат Na. Благодаря введению этих соединений достигают значительного понижения т-ры обжига эмалевых покрытий и улучшение их качества. В. Баландина

**35174 П. Способ эмалирования стальных изделий** (Tapa posliiniemaljoida teräksinen työkappale) [Ferro Corp.]. Фин. пат. 27742, 10.06.55

На поверхность стального изделия (СИ) наносится слой никеля, а на него слой фарфоровидной эмали. Подготовка поверхности СИ заключается в получении шероховатой поверхности, представляющей углубления с острыми краями. СИ с шероховатой поверхностью погружается в водн. р-р никелевой соли, содержащей в качестве восстановителя фосфористую к-ту и ее соли. Восстановленный никель отлагается на поверхности стали без ионного обмена между СИ и р-ром. СИ выдерживается в упомянутом р-ре до образования на его шероховатой поверхности слоя никеля 4,3—27 *мг/дм²*. После этого наносится слой фарфоровидной эмали. М. Тойкка

---

**См. также:** Стойкость стекловидной эмали 36510. Выпарная установка из стекла 36540. Теория стекловарения 33817. Спектр релаксации в стеклах 33829

## *Вяжущие материалы, бетон и другие строительные материалы*

Редакторы *Ю. М. Бутт, А. С. Пантелеев*

**35175. Физика дисперсных тел и приложение ее к вяжущим веществам. Ильин Б. В.,** Тр. Совещания по химии цемента. М., Промстройиздат, 1956, 235—242

Характерными особенностями дисперсных тел (ДТ) являются: отсутствие сплошности и однородности структуры и наличие высокоразвитой внутренней поверхности, определяющей скорость процесса взаимодействия пара, жидкости и р-ра с ДТ. Исследование явлений, происходящих в ДТ, возможно лишь при изучении поверхностных сил взаимодействия между молекулами на границах раздела различных тел. Зна-

ние величины адсорбции позволяет подсчитать величину уд. поверхности и адсорбционную энергию адсорбента. Молекулярно-электрич. теория адсорбции связывает адсорбционные характеристики с электронно-мол. и оптич. Физика ДТ используется при изучении активности гидравлич. добавок, пластичности извести и глины, тонкости помола вяжущих и т. д. Е. Штейн

35176. **Применение радиоактивных изотопов в строительной технике. Никулеску** (Utilizarea izotopilor radioactivi în construcţii. Niculescu Dan Dragos), Ind. constructiilor şi mater. constr., 1956, **7**, № 3, 169—175 (рум.; рез. русск., нем.)

Кратко изложены результаты работ советских исследователей и практич. применения радиоактивных изотопов в строительной технике. Рассматриваются области применения γ-дефектоскопии и приборы, используемые для этой цели, методы определения плотности и влажности бетона, приборы для измерения уровня цемента и жидкостей в герметич. сосудах, метод и приборы для определения формы и площади кристалла, степени износа внутренних поверхностей трубопроводов, измерение скорости передвижения воды в бетоне и газа в печах, а также метод изучения сцепления битумного слоя с наполнителем в бетоне. Я. Матлис

35177. **Теория и практика производства извести. Часть VIII. Упрощенный способ оценки производительности печи посредством анализов отходящего газа. Часть IX. Возрастающее значение нефти при обжиге. Часть X. Нефть и ее применение в печах для обжига. Часть XI. Тепловая характеристика шахтных известеобжигательных печей, работающих на нефти. Регулирование тепловых потерь. Часть XII. Тяга во вращающихся печах и ее влияние на производительность печи. Часть XIII. Соотношение между диаметром, длиной, объемом и поверхностью вращающейся печи и теплом, развиваемым и полезным, в открытых несегментных вращающихся печах известковой промышленности. Азбе** (Theory and practice of lime manufacture. Part VIII. Simplified procedure of kiln performance evaluation by means of exhaust gas analysis. Part IX. The increasing importance of fuel oil. Part X. Fuel oil and its application to the combustion system. Part XI. Thermal standard of performance in fuel oil firing of vertical lime kilns. How to control sources of heat loss. Part XII. Rotary kiln draft — its effect on kiln capacity Part XIII. Relation of rotary kiln diameter, length, volume and surface to the heat developed, and the heat absorbed for open unsegmented rotary kilns in the lime industry. Azbe Victor J.), Rock Prod., 1954, **57**, № 3, 89—90, 122; № 4, 132, 134, 136, 138, 182, 184; № 6, 129—132; № 9, 82—84; № 10, 84, 86, 89—90, 117; № 11, 77—78 (англ.)

Часть VII см. РЖХим, 1956, 29850.

35178. **Расход тепла в известеобжигательных шахтных печах, работающих на коксе. Эйген** (Der Wärmeverbrauch des koksbeheizten Kalkschachtofens. Eigen H.), Zucker, 1956, **9**, № 1, 8—13 (нем.)

См. РЖХим, 1957, 1657.

35179. **Получение и свойства безобжигового глино-известкового кирпича. Куколев Г. В., Викарий И. М.**, Тр. Харьковск. политехн. ин-та, 1956, **8**, 205—214

Установлено, что при соблюдении рекомендуемой технологии глины Ашхабадского месторождения являются удовлетворительным сырьем для получения отвечающих нормативным требованиям автоклавных глиноизвестковых изделий. При нагревании изделий прочность их на сжатие сильно возрастает, достигая максимума при 400—500°, после чего понижается. Важнейшим свойством возникающих при гидротермальной обработке глино-известковых изделий гелеобразных соединений является их способность уплотняться и резко упрочняться при умеренной отдаче воды. Е. Штейн

35180. **Новый вид гипса. Передерий И. А.** (Un nou sort de ipsos. Perederil A.), Ind. construcţiilor şi mater. constr., 1956, **7**, № 7, 428—430 (рум.; рез. русс., нем.)

Перевод. См. РЖХим, 1956, 75779

35181. **Достижения советской науки в области химии цемента и дальнейшие задачи. Будников П. П.**, Тр. Совещания по химии цемента. М., Промстройиздат, 1956, 5—13

Обзорная статья. Е. Штейн

35182. **Влияние фазового состава и петрографической структуры клинкера на свойства цементного камня. Ершов Л. Д.**, Тр. Совещания по химии цемента. М., Промстройиздат, 1956, 264—278

Рассматриваются вопросы, связанные с получением высокопрочных и быстротвердеющих цементов (Ц). Наивысшую прочность показывает Ц, полученный из клинкера с равномерно-мелкозернистой алитовой структурой, которая образуется при величине коэфф. насыщения 0,95; использовании тонко размолотой, однородной и гомог. сырьевой смеси; интенсивном обжиге при 1500—1520°; соблюдении постоянной т-ры обжига и равномерности питания печи; резком охлаждении клинкера. Содержание жидкой фазы в клинкере при произ-ве высокопрочных и быстротвердеющих Ц должно быть 25—30%, а отношение $C_3A/C_4AF$ 2,5—3,0. Важной характеристикой интенсивности твердения является отношение $C_3S/C_2S$ — «модуль интенсивности», который при произ-ве быстротвердеющих и высокопрочных Ц должен быть $\geqslant 3,0$. Значительное повышение ранней прочности Ц может быть достигнуто путем введения в шихту 0,5—1% $TiO_2$ или 0,2—0,3% $P_2O_5$. В 1-м случае образуется $CaO \cdot TiO_2$ и $3CaO \cdot 3TiO_2$ и во 2-м — $3CaO \cdot P_2O_5$, $4CaO \cdot P_2O_5$. Е. Штейн

35183. **Химические методы исследования фазового состава цементного клинкера. Рояк С. М., Нагерова Э. И., Корниенко Г. Г.**, Тр. Совещания по химии цемента. М., Промстройиздат, 1956, 42—52

Описывается исследование фазового состава портландцементного клинкера хим. методами. Сущность методов заключается в избирательном растворении различными к-тами отдельных составляющих клинкер соединений. Е. Штейн

35184. **Состав и условия кристаллизации целита в портландцементном клинкере. Торопов Н. А., Бойкова А. И.**, Тр. Совещания по химии цемента. М., Промстройиздат, 1956, 20—26

Установлено, что твердый р-р $C_5A_3$ в $C_4AF$ образуется при участии не куб., как считалось ранее, а ромбич. модификации $C_4AF$. Предельный твердый р-р алюмоферритов кальция (АК) соответствует 12%-ному содержанию $Fe_2O_3$. Предлагаемая ф-ла предельного состава АК имеет с некоторым приближением вид: $8CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$. Серия твердых р-ров АК ограничивается соединениями: $2CaO \cdot Fe_2O_3 — 8CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$. АК образуются при взаимном растворении $C_2F$, $\alpha'$-$C_5A_3$ и некоторого кол-ва свободной CaO. Составы АК производственных клинкеров представляют собой промежуточные члены указанной серии твердых р-ров. При расчете минералогич. состава клинкера не следует исходить из предположения образования только $C_4AF$, а из действительного состава АК, определенного на основе оптич. показателей. Е. Штейн

35185. **Кристаллохимия вяжущих свойств. Мчедлов-Петросян О. П.**, Тр. Совещания по химии цемента. М., Промстройиздат, 1956, 63—77

Предлагается объяснение природы вяжущих свойств

материалов по аналогии с серпентинитовым цементом (СЦ), рассматриваемым в качестве модели. СЦ представляет собой вяжущее, получающееся в результате обжига размолотой горной породы серпентинита при т-ре 700°. На основе результатов исследования твердеющего СЦ термографич., рентгенографич., петрографич. и электронно-микроскопич. методами считается доказанной обязательность наличия пониженной координации активного катиона для возникновения вяжущих свойств. Появление вяжущих свойств — следствие способности активной слоистой решетки поглощать гидроксильные ионы. В связи с этим решающее значение в процессе твердения вяжущих имеет конц-ия ОН-ионов, проникающих к активным местам кристаллич. решетки и вызывающих колл. диспергирование зерен вяжущего. Е. Штейн

**35186. Гидратация алюминатов и алюмоферритов кальция. Лопатникова Л. Я.,** Тр. Совещания по химии цемента. М., Промстройиздат, 1956, 221—234

Петрографическим изучением продуктов твердения $C_3A$, $C_5A_3$ и СА установлено, что скорость гидратации алюминатов (А) повышается с увеличением их основности. Мало основные А образуют наряду с кристаллич. новообразованиями колл. гидрат глинозема. Прочность А тем выше, чем меньше их основность. При повышении т-ры (в условиях опыта до 35—37°) образуются гексагональные кристаллы гидроалюминатов, затем переходящие в куб. форму; скорость перехода тем больше, чем выше основность А. Кол-во же колл. гидрата глинозема во всех случаях незначительно. Гидратация глиноземистого цемента при нормальной т-ре протекает медленнее, чем чистых минералов. В продуктах твердения имеются кристаллич. и колл. составляющие. Повышение т-ры (до 35—37°) замедляет образование колл. гидрата глинозема, что и является причиной понижения прочности цемента. Скорость гидратации алюмоферритов кальция увеличивается с повышением их основности. Е. Штейн

**35187. Физико-химические представления о механизме схватывания и твердения минеральных вяжущих веществ. Ребиндер П. А.,** Тр. Совещания по химии цемента. М., Промстройиздат, 1956, 125—137

Рассматривается теория структурообразования (С) при схватывании и твердении вяжущих, основанная на результатах физ.-хим. исследований механизма С в суспензиях. Большее значение имеет адсорбционное диспергирование, осуществляемое за счет энергии теплового движения, когда молекулы и ионы из водн. среды проникают по слабым местам кристаллич. решетки, адсорбционно связываясь с раскрывающимися новыми поверхностями. Диспергирование твердого тела с образованием частиц колл. размеров происходит по слабым местам и дефектам решетки, силы сцепления твердого тела в которых меньше, чем силы адсорбционной связи с молекулами воды. При увеличении степени гидрофильности твердой фазы, напр. при введении поверхностноактивных в-в, самопроизвольное диспергирование (СД) усиливается. Возникновение колл. фракции вяжущего в-ва способствует развитию коагуляционных структур (КОГС) пространственной сетки. Наличие зерен первичной твердой фазы и возникновение весьма малых частиц новообразований (Н) в колл. области вызывают пересыщение водн. среды данным гидратом и выкристаллизовывание Н с образованием более или менее рыхлой кристаллизационной структуры (КС) этих Н. Непрерывное уплотнение КС приводит к образованию камня монолита. Таким образом процесс схватывания — образование обратимо (тиксотропно) упрочняющихся КОГС, процесс твердения — развитие необратимой КС. Скорость твердения определяется способностью к СД в воде, к возникновению высоких пересыщений в р-ре и скоростью выкристаллизовывания Н при условии срастания кристалликов в пространственную решетку. Е. Штейн

**35188. О влиянии природы солей-электролитов и степени уплотнения на вяжущие и огневые свойства периклазового цемента. Пирогов А. А.,** Сб. науч. работ по химии и технол. силикатов. М., Промстройиздат, 1956, 208—216

Приводятся данные, характеризующие изменение физико-механич. свойств периклазового цемента (Ц) на холоду и при нагревании, в зависимости от природы вводимых электролитов, а также от степени уплотнения Ц. Опыты проводились на Ц, полученном из высокорекристаллизованного периклаза с размером зерен 60—80 μ; в качестве солей-электролитов были опробованы $MgCl_2$, $MgCl_2 \cdot KCl$, $MgSO_4$, $FeSO_4$, $Na_2CO_3$. Все указанные соли-электролиты, за исключением $FeSO_4$, обеспечивают нормальные сроки схватывания Ц. Введение добавки соды значительно ускоряет схватывание Ц. Отмечается, что высокая степень уплотнения Ц является решающим условием, обеспечивающим высокие свойства цементного камня при нагревании. Г. Копелянский

**35189. Геленит и его роль в твердении глиноземистого цемента. Будников П. П., Черкасова А. Ф.,** Докл. АН СССР, 1955, **102**, № 4, 793—795

Установлена возможность активизации геленита, являющегося инертной частью глиноземистого цемента, путем изменения структуры геленита и создания соответствующих условий гидратации. Указывается, что продуктами гидратации геленита являются гидросиликаты и гидроалюминаты кальция, гидрат окиси алюминия, а при наличии в р-ре ионов $SO_4$ — гидросульфоалюминат кальция. Е. Штейн

**35190. Свойства теста из портландцемента при твердении его в условиях повышенных температур и давлений. Людвиг, Пенс** (Properties of portland cement pastes cured at elevated temperatures and pressures. Ludwig N. C., Pence S. A.), J. Amer. Concrete Inst., 1956, 27, № 6, 673—687 (англ.)

Изучалось влияние различных условий твердения (т-ра, давление) на некоторые свойства цементного теста и затвердевшего цементного камня. Приведены опытные данные, характеризующие теплоту гидратации, содержание неиспаряемой воды, уд. поверхность, доступную для водяного пара, водопроницаемость и прочность цементного теста, твердевшего в возрастах от 12 час. до 7 суток в среде, имеющей т-ру 27—204°. Уд. поверхность определялась на образцах предварительно высушенного и просеянного через определенные сита порошка цементного камня, хранившегося в эксикаторах в среде различной влажности. Для этой цели использовались следующие химикаты: $NaOH \cdot H_2O$, $LiCl \cdot H_2O$, $KC_2H_3O_2 \cdot 1{,}5H_2O$, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, $K_2CO_3 \cdot H_2O$. Кол-во неиспаряемой воды определялось на гидратированном порошке цементного теста, измельченном в среде, свободной от CaO. Образцы высушивались под вакуумом. Прочность цементного камня изменяется с изменением величины уд. поверхности. Уменьшение прочности цементного камня при твердении в условиях высоких т-р может быть объяснено увеличением размера частиц продуктов гидратации. Кол-во неиспаряемой воды слегка уменьшается при т-рах, превышающих 104°. Определения теплоты гидратации показали, что гидратация цемента при твердении теста при т-рах 160—204° почти заканчивается к возрасту 7 суток, а общее кол-во выделяемого тепла, при твердении в условиях высоких т-р, может быть меньшим по сравнению с нормальным твердением. Водопроницаемость цементного камня увеличивается с повышением т-ры > 71°, соответственно уменьшается прочность и уд. поверхность. Увеличение температуры до 93° приводит к незначительному увеличению теплоты гидратации

к повышению прочности в раннем возрасте; дальнейшее увеличение давления не оказывает влияния.

П. Зильберфарб

**35191. Наука о цементе и ее будущее. Ли** (Cement research and the future. Lea F. M.), Proc. 3rd Internat. Sympos. Chem. Cement, 1952, London, 1954, xxxi — xxxviii (англ.)

**35192. Щелочные фазы в портландцементном клинкере. Ньюкерк** (The alkali phases in Portland cement clinker. Newkirk Terry F.), Proc. 3rd Internat. Sympos. Chem. Cement, 1952, London, 1954, 151—168, discuss. 169—171 (англ.)

Дается обзор предшествующих работ по изучению систем клинкер — щелочи и рассматриваются различные формы, в которых $Na_2O$ и $K_2O$ могут присутствовать в портландцементном клинкере. Образование щел. фаз влияет на процесс обжига цементных сырьевых смесей, а также на конечный состав и структуру получаемого клинкера. В процессе обжига щелочи реагируют преимущественно с присутствующим в смеси $SO_3$, образуя щел. сульфаты. Избыток щелочей сверх мол. эквивалента вступает в р-цию с основными компонентами клинкера и образует соединения $NC_8A_3$ или $KC_{23}S_{12}$. Эти р-ции существенно изменяют минералогич. состав клинкера против расчетного и могут оказать заметное влияние на строительно-технич. свойства цемента. В некоторых соединениях щел. р-ции при известных условиях могут вызвать образование свободной извести в качестве равновесного продукта. Автор предлагает ур-ния для расчета цементных сырьевых смесей с учетом образования возможных щел. фаз.

Б. Левман

**35193. Промежуточные фазы в портландцементном клинкере. Инсли** (Interstitial phases in Portland cement clinker. Insley Herbert), Proc. 3rd Internat. Sympos. Chem. Cement, 1952, London, 1954, 172—179, discuss. 180—183 (англ.)

Промежуточные фазы клинкера включают стекло, кристаллич. «темное» и «светлое» в-во, свободную MgO и свободную CaO. Переменные свойства промежуточной жидкой фазы при т-рах клинкерообразования, особенно состав и вязкость, частично определяют степень кристаллизации и природу кристаллов, образующихся в конечном продукте после охлаждения. Дифракционная решетка, которая приписывалась стеклу клинкера, вероятнее всего принадлежит метастабильному ферриту, схожему с $C_3A$. Хотя природа призматич. темного промежуточного в-ва еще не установлена, можно предполагать, что оно является формой $C_3A$, не встречающейся в чистом виде и стабилизованной щел. соединениями в твердом р-ре. Более сильный плеохроизм кристаллич. промежуточной ферритной фазы в присутствии MgO может быть вызван смещением состава в направлении богатого железом конца ряда твердых р-ров $C_2F$-$C_6A_2F$. На кристаллизацию промежуточной MgO оказывает сильное влияние скорость охлаждения клинкера в пределах кристаллизационной области. Кристаллизация и структура клинкера, вероятно, в немалой степени зависят от свойств промежуточного в-ва в процессе охлаждения. Об этих характеристиках в колич. отношении известно еще очень мало. Особый интерес представляют данные о вязкости промежуточной жидкой фазы и равновесных отношениях алюминатов Ca, а также новые исследования системы **C — M — A — F.**

Б. Левман

**35194. Исследования структуры портландцементного клинкера. Бог** (Studies on the constitution of Portland cement clinker. Bogue R. H.), Proc. 3rd Internat. Sympos. Chem. Cement, 1952, London, 1954, 184—211, discuss. 212—215 (англ.)

Излагаются основные принципы изображения и исследования многокомпонентных систем на плоскостной диаграмме и на объемной модели. Описываются различные приемы и схемы, дающие возможность преодолеть трудности, связанные с геометрич. ограниченностью способа плоскостной характеристики различных р-ций в многокомпонентных системах. В частности, описываются способы изучения пограничных кривых и отделения жидкой фазы от твердой в образцах, подвергающихся тепловой обработке. Применен математич. способ определения зависимостей между первичными и второстепенными системами. Описываются новейшие аппараты и приборы, применяемые для изучения сложных цементных систем.

Б. Левман

**35195. Реакции и термохимия гидратации цемента при нормальной температуре. Стейнор** (The reactions and thermochemistry of cement hydration at ordinary temperature. Steinour Harold H.), Proc. 3rd Internat. Sympos. Chem. Cement, 1952, London, 1954, 261—289, discuss. 289—333 (англ.)

Сравнение данных о теплоте гидратации портландцементного теста и отдельных клинкерных минералов дает некоторые указания на химизм происходящих при гидратации процессов. Скорость и величина гидратации, кол-во выделяемого тепла и рост прочности цемента определяются независимо протекающими р-циями главных клинкерных минералов. Но это не исключает и возможности некоторого взаимодействия между ними. В процессе гидратации образуется свободный гидрат окиси Ca, и жидкая фаза насыщается им. Другие продукты гидратации, образующиеся в цементном тесте, имеют гелеобразную форму, вследствие чего их очень трудно определить микроскопич. или рентгенографич. способом. Помочь в этом отношении может метод термич. анализа. Возможно, что при гидратации цемента образуется высокосульфатная форма сульфоалюмината Ca, но она продолжает вступать в р-цию с алюминатами и образует твердый р-р с меньшим содержанием сульфата. После того как прореагировал весь гипс, может образоваться некоторое кол-во гидрата $C_4A$ в неравновесном состоянии. При гидратации силикатов, очевидно, образуется гидросиликат, который поглощает известь и имеет отношение $C:S \leqslant 2$. Возможно, что в продуктах р-ции глинозем частично замещается окисью Fe. Б. Левман

**35196. Структура продуктов гидратации цемента. Бернал** (The structures of cement hydration compounds. Bernal J. D.), Proc. 3rd Internat. Sympos. Chem. Cement, 1952, London, 1954, 216—236, discuss. 237—260 (англ.)

Путем гидратации или осаждения при нормальной и повышенных т-рах получены гидратные соединения силикатов Ca. Исследования продуктов гидратации проводились с помощью рентгеновского анализа. Для десяти из найденных соединений определены полностью или частично размеры элементарных ячеек. Установлено, что при низких т-рах существуют 2 родственных типа устойчивых структур гидросиликатов Ca состава $C_{1-1,5}SH_{2,5-0,5}$ (I) и $C_2SH_{4-2}$ (2). Они образуются в форме чрезвычайно тонких волокнистых кристаллов, похожих на те, которые можно обнаружить в геле. Полагают, что с этим связана способность цемента к схватыванию. Доказано присутствие этих соединений в тесте 3-кальциевого гидросиликата и в известково-песчаном кирпиче. Соединение I принадлежит к группе не вполне точно классифицированных минералов, получивших название тоберморитов. Структура этих гидросиликатов характеризуется наличием коротких волокнистых кристаллов. Подобные частицы наблюдаются также у многих других гидросиликатов и, по-видимому, указывают на присутствие силикатных тетраэдров, соединенных водородной связью. Ис-

следованные гидросиликаты имеют слоистую структуру, причем промежутки между слоями колеблются в зависимости от величины потери воды в пределах 14—9 А, как у глинистых минералов. Возможно, что с этим связано явление усадки бетона. Б. Левман

**35197. Структура глиноземистого цемента. Паркер** (The constitution of aluminous cement. Parker T. W.), Proc. 3rd Internat. Sympos. Chem. Cement, 1952, London, 1954, 485—515, discuss. 515—529 (англ.)

Исследования системы CaO — $A'_2O_3$ — $SiO_2$ — MgO показывают, что в качестве первичной фазы образуется соединение $C_6A_4MS$. Это соединение, плавящееся инконгруентно, в чистом виде изоморфно с неустойчивой модификацией $C_5A_3$ в глиноземистом цементе (ГЦ). Это обстоятельство наводит на мысль, что неустойчивая модификация $C_5A_3$ имеет состав $C_6A_4FS$. Микроскопич. исследование полированных шлифов ферритов в отраженном свете, проводившееся по новой методике, показало, что найденные ферриты соответствуют составам, лежащим на линии твердых р-ров $C_6A_2F$-$C_2F$. В цементах с преобладанием неустойчивой модификации $C_5A_3$ ферриты находятся ближе к концу $C_6A_2F$, а в цементах (содержащих главным образом CF) — в пределах составов, лежащих между $C_4AF$ и $C_6AF_2$. Подтвердилось, что FeO может образоваться как конечная кристаллич. фаза. На основе этих данных разработан метод расчета минералогич. состава ГЦ по результатам хим. анализа и дополнительного анализа нерастворимого остатка. Присутствие в ГЦ соединения $C_{12}A_7$ вызывает быстрое схватывание. Щелочи также ускоряют схватывание. Наоборот, бура, борная к-та и винная к-та сильно замедляют схватывание. Более высокая тонкость помола приводит к ускорению схватывания, а аэрация цемента и частичная гидратация в мельнице оказывают обратное действие. Б. Левман

**35198. Расширяющиеся цементы. Лафюма** (Expansive cements. Lafuma H.), Proc. 3rd Internat. Sympos. Chem. Cement, 1952, London, 1954, 581—592, discuss. 592—597 (англ.)

Особенностью расширяющихся цементов (РЦ) является способность к контролируемому расширению, для чего в их состав вводятся, наряду с портландцементом, расширяющий агент (сульфоалюминатный клинкер) и стабилизатор (доменный шлак). Основными факторами, определяющими свойства РЦ, являются дозировка и тонкость помола компонентов. Автор описывает различные виды РЦ, выпускаемые в отдельных странах, и области их применения. Б. Левман

**35199. Серпентинитовый цемент. Мчедлов-Петросян О. П.,** Сб. науч. работ по химии и технол. силикатов. М., Промстройиздат, 1956, 153—166

Рассматривается природа серпентинитового цемента (СЦ), процессы, происходящие при его изготовлении и твердении, а также основные свойства. Рекомендуется применение СЦ для строительства в условиях сейсмики и агрессивной морской воды. Недостатком СЦ является узкий интервал т-р обжига 600—700°. Г. Копелянский

**35200. Влияние добавок на свойства кукерсит-вяжущих. Кикас В. Х.,** Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1955, А, № 65, 86—103

Рассматривается влияние 57 добавок на сроки схватывания и постоянство объема в воде обыкновенного кукермита (К). Наиболее эффективными ускорителями процесса схватывания являются нитраты и хлориды с миним. преимуществом в пользу нитратов. Сульфиты практически вообще не ускоряют схватывания К. Сильными ускорителями схватывания являются 5%-ные р-ры $Na_2CO_3$ и $K_2CO_3$. Установлено, что анионы и катионы различно влияют на постоянство объема К в воде. Наибольший эффект оказывают катионы Mn, Co и Al. Действие катионов K и Na, так же как и сульфатных анионов, отрицательно. Отмечается, что 15—20%-ная добавка брянского трепела значительно повышает водостойкость К. Е. Штейн

**35201. Проблема повышения производительности вращающихся печей. Части 1, 2. Закшевский** (Zagadnienie swiększenia wydajności pieców obrotowych. Część I, 2. Zakrzewski Janusz), Cement. Wapno. Gips., 1956, **12**, № 9, 195—201; № 10, 217—222 (польск.)

*I.* Рассматриваются теплотехнич. предпосылки повышения производительности вращающихся печей в цементной пром сти. На основе теоретич. исследований советских и др. ученых, а также опыта польских цементных з-дов, анализируется работа печи как топки и теплообменника. В отношении тонкости помола угля указывается, что опыт цементного з-да (ЦЗ) Пяст свидетельствует об эффективности сжигания более крупной угольной пыли. При крупности помола угля до 35% остатка на сите 4900 *отв/см²* и скорости вдувания пылеугольной смеси 25 *м/сек* печь дает более высокую производительность и расход топлива снижается. Такие же результаты получены при введении в угольный факел водяного пара. На ЦЗ Грошовиц проводились опыты с добавкой пара в трубопровод первичного воздуха, продолжавшиеся 72 часа. За этот период т-ра в пыльной камере снизилась с 270 до 245°. В результате добавки пара содержание $CO_2$ в отходящих газах снизилось при одновременном повышении содержания $O_2$. Оптимальная добавка пара (5% по весу угольной пыли) дает снижение расхода топлива на 10—15%. Б. Левман

*II.* Рассмотрены возможности повышения производительности вращающихся печей (ВП) с точки зрения улучшения теплопередачи от газов к материалу в зонах спекания (ЗС), кальцинации (ЗК) и подогрева (ЗП). В ЗС теплопередача может быть улучшена путем увеличения длины и отделения ЗС от ЗК керамич. экраном, позволяющим увеличить на 20% внутреннее излучение пламени в пределах ЗС. В ЗК и ЗС необходимо увеличить диаметр печи, так как в ЗК 80% тепла передается излучением от газов к материалу и футеровке; ЗП необходимо снабдить развитой цепной завесой и увеличить здесь скорость газов. Для увеличения теплопоглощающей поверхности материала на ~ 50% следует увеличить число оборотов печей в 1 мин. до 5—10 и применять сырьевые материалы возможно мелкого помола. В выводах рекомендуются следующие мероприятия: по эксплуатации — охлаждение кожуха печи, добавка водяного пара и $CO_2$ к первичному воздуху, снижение содержания воды в шламе до 20%, установка эксгаустера, добавка в шлам CaO, использование угля более грубого помола; при проектировании новых печей — увеличение диаметра печи в выходном конце до 4 *м*, в загрузочном до 6 *м*; увеличение числа оборотов в 1 мин. до 6; устройство керамич. экранов между ЗС и ЗК; длина ЗС должна быть 30 *м*, ЗК 40 *м* и ЗП 10 *м*. При указанных условиях расход топлива во ВП может быть снижен до 1000—1200 *ккал/кг* клинкера, а производительность повышена в ~ 2 раза. С. Глебов

**35202. Исправление к статье: Миловиц «Новая конструкция опор, устраняющая сдвиг вращающейся печи вдоль оси»** (Berichtigung. Milowiz K.), Zement — Kalk — Gips, 1955, 8, № 8, 292 (нем.)

К РЖХим, 1956, 40409.

**35203. Угольно-пылеприготовительные установки цементных заводов. Сообщение II. Вашади** (Cementgyárak szénporelőállító berendezései. Vasadi Ferenc), Építőanyag, 1955, **7**, № 8, 318—327 (венг.)

Описаны характеристики пневматич. низкоскоростной и роликовой углеразмольных мельниц. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 73933. Д. Пюшпеки

**35204. Пневматическая транспортировка и переработка сыпучих материалов. Применение средних давлений. Часть II. Кочандрле** (Doprava a zpracování sypkých hmot čeřením. Čeřeni stńedotlaké — II. část. (Pokračování). Kočandrle Frant), Mechanisace, 1954, 3, № 5, 164—168 (чеш.)

Описываются аэрожелоба, насосы Фуллера, а также пневматич. погрузка на специализированный автотранспорт цементных з-дов. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 58917. Е. Стефановский

**35205. Расширение цементного завода компании Aetna. Троффер** (Aetna Portland completes third major expansion in nine years. Trauffer Walter E.), Pit and Quarry, 1956, 49, № 2, 120—122, 126 (англ.)

Описаны технологич. процесс и основное оборудование з-да Aetna, выпускающего цемент по мокрому способу произ-ва. В. Довжик

**35206. Добавки к бетону.—** (Les adjuvants du béton.—), Ciments portl. et métallurg. Centre inform. ind. ciment. belge, 1956, № 47, 1—4; № 48, 1—6; № 49, 1—6 (франц.)

Замедлители схватывания имеют различную природу: соли, отходы произ-ва целлюлозы, производные углеводородов. Из солей следует в первую очередь рекомендовать фосфаты и именно $NaH_2PO_4$ (конц-ия $PO_4^{3-}$ 0,5—1,5%). Схватывание замедляется, а прочность возрастает или, по меньшей мере, остается неизменной. Ускоритель схватывания и твердения — $CaCl_2$ — следует всегда применять в виде водн. р-ра, строго наблюдая за полнотой растворения соли. Попадание в бетонную смесь нерастворившихся частиц может вызвать местное разрушение бетона (Б). Без опасений можно вводить $CaCl_2$ в кол-ве 2—3% от веса цемента. Не следует добавлять $CaCl_2$ к цементам с повышенным содержанием сульфатов и к шлаковым цементам. Предполагают, что при взаимодействии $CaCl_2$ с $C_3A$ образуются хлоралюминаты Ca. Введение вызывает усиленное тепловыделение в раннем возрасте. По вопросу о влиянии $CaCl_2$ на коррозию арматуры нет единого мнения. Есть соображения, что сам по себе $CaCl_2$ не вызывает коррозии арматуры, если она заключена в плотном и мало проницаемом Б и имеется защитный слой достаточной толщины. При введении до 2% $CaCl_2$ усадка Б увеличивается в еще не опасных пределах. Для получения моментально схватывающегося Б вводят до 25% $CaCl_2$ от веса цемента. В последнее время для ускорения твердения Б предложено применять микрокристаллич. затравку, которая добавляется к цементу в кол-ве 1—2% от его веса. Затравка представляет собой тот же самый предварительно обработанный цемент. К числу замедлителей схватывания относятся все фосфаты и сульфаты (за исключением сульфатов Al и Na); $ZnCl_2$, как и все соли Zn, полностью прекращает схватывание. Ускорители схватывания: $CaCl_2$, $MgCl_2$ $AlCl_3$, $FeCl_3$, азотнокислые Ca, Al, и Fe, сульфаты Al и Na. Вызывают увеличение как начальной, так и конечной прочности Б: хлористые Ca и Al, сульфат Na. Увеличивают начальную и снижают конечную прочность Б: хлористые Na и Mg. Уменьшают конечную прочность Б при сохранении или уменьшении начальной: нитраты, сульфаты (кроме сульфатов Na и Al), гумусовые в-ва и фосфаты (за исключением некоторых, напр., $NaH_2PO_4$). Пластификаторы и разжижители применяются с целью улучшения свойств бетонной смеси (удобообрабатываемости, связности). К числу классич. пластификаторов относятся природные кремнеземистые продукты, состоящие из очень мелких частиц (диатомит, бентонит), золы ТЭЦ и некоторые природные и искусств. пуццоланы. Пластификаторы вводят в кол-ве 2—5% от веса цемента, преимущественно в тощие Б. Разжижители являются поверхностноактивными в-вами. Они играют роль диспергаторов частиц цемента, улучшают удобообрабатываемость бетонной смеси и при сохранении заданной прочности Б дают возможность уменьшить расход цемента на 1 $м^3$ Б. Многие разжижители относятся к сульфированным органич. соединениям, производным лигнина, нефти и т. д., нейтрализованным щелочью. Они, как правило, вызывают незначительное вовлечение воздуха в бетонную смесь. Другую категорию разжижителей составляют соли карбоновых кислот. Они не вызывают вовлечения воздуха. И. Смирнова

**35207. Метод определения объема пустот между зернами песка. Аракелян А. А.,** Докл. АН АрмССР, 1956, 22, № 5, 221—224 (рез. арм.)

Пустотность плотных (кварцевых) песков (П) определяется по об. и уд. весам или заполнением межзернового пространства водой, но этот метод имеет свои недостатки вследствие высокой степени водонасыщенности легких П. Поэтому для определения пустотности П был применен метод заполнения межзернового пространства цементным тестом. Пустотность определялась по ф-ле: $n = [1-(V_p - T)/S] \cdot 100$, где $n$ — пустотность П в %, $V_p$ — объем р-ра пластичной консистенции, $S$ — объем П в р-ре, $T$ — объем теста в р-ре; при $S = 1$ $n = (1 + T - V_p) \cdot 100$. Объем теста определяется по ф-ле: $T = Ц/\gamma_ц + B$, где $\gamma_ц$ — уд. вес цемента, $B$ — кол-во $H_2O$ в тесте, Ц — кол-во цемента в *кг*. Кол-во воды, поглощенной и адсорбируемой зернами П — водопотребность его, зависит от гранулометрич. состава, степени водопоглощения, пустотности и т. д. и определяется конич. пластометром МГУ. Установлено, что объем пустотности П в реальных условиях р-ра получается меньшим, чем пустотность, установленная по обычному методу. При содержании в П пылевидных частиц, дающих с водой тесто, заполняющее межзерновое пространство, имеет место более чувствительная разница. В реальных условиях кладочных р-ров, при увлажнении, П уплотняется до состояния вибрационного уплотнения, поэтому принимается пустотность П при об. весе П вибрационного уплотнения. Предлагается методика определения пустотности П, применяемая также для легких заполнителей (щебень и т. д.). И. Михайлова

**35208. Дискуссия по статье: Фаррингтон «Применение доменного шлака в качестве заполнителя для бетона». Торнтон.— Ответ автора** (Correspondence on the paper «The use of blast-furnace slag as a concrete aggregate» by Eric Francis Farrington, Thornton J. H. Autor's reply.), Proc. Instn Civil Engrs, 1956, Part 1, 5, № 5, 645—646 (англ.)

В связи со статьей Фаррингтона о применении доменного шлака в качестве заполнителя для бетона, Торнтон пишет, что ему известен случай, когда шлак был использован как заполнитель при постройке волнореза на северо-восточном побережье Англии, причем бентон содержал не цемент, а какое-то другое вяжущее. Сооружение стоит с 1875 г. и не разрушилось. В ответе Фаррингтона указывается, что гранулированный шлак фирмы Эплби-Фродингэм был применен на строительстве плотины в юго-западной части Англии по методу Триф (бетон из мокромолотого шлака с добавкой 30% портландцемента). В ответе также обсуждается вопрос о причинах голубоватого оттенка, присущего бетону из мокромолотого граншлака. К РЖХим, 1956, 78874. Б. Левман

**35209. Дискуссия по двум частям статьи: Пауэрс и Стейнор «О реакциях между щелочами с заполнителями». Калоусек, Мак-Коннелл, Полсен. Ответ авторов** (Discussion of a two-part paper by T. C. Powers and H. H. Steinour «An interpre-

tation of some published researches on the alkali-aggregate reaction. George L., Kalousek, Duncan McConnell, Ervin Poulsen, and Authors), J. Amer. Concrete Inst., 1955, 27, № 4, part 2, discuss., 51—40 (англ.)
К РЖХим., 1956, 13674, 23194

35210. **Новейший опыт в строительстве крупных бетонных сооружений. Фрич** (Nuevas experiencias en grandes obras de hormigón. Fritsch Josef), Cemento-hormigón, 1954, 20, № 248, 461—467 (исп.)

Рассматриваются способы составления смесей для получения цементов различного минералогич. состава. Приводятся данные по расходу теплоты на обжиг различных цементов. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1955, 43643. И. Крауз

35211. **Вопросы технологии и контроля строительства бетонных плотин. Штукки** (Technologie et contrôle des barrages en béton. Stucky J.-P.), Bull. techn. Suisse romande, 1956, 82, № 19, 321—335 (франц.)

Воздействие на бетон попеременного замораживания и оттаивания в первую очередь сказывается на модуле упругости и $R_{изг}$ и в значительно меньшей степени на $R_{сж}$. Контроль прочности бетона производят, испытывая цилиндры $d = 300$ *мм*, $h = 450$ *мм*. При заполнении формы и уплотнении бетонной смеси на форму ставят приставку высотой 200 *мм*. Бетонную смесь уплотняют внутренним вибратором (10 000 кол/мин). За 12 час. до испытания образец высушивается на воздухе и подготавливается к испытанию следующим образом. Смесь расплавленной серы (62%), мелкого песка (36%) и сажи (2%) выливается на плиту и сверху ставится бетонный образец. Сплав быстро затвердевает и сцепляется с поверхностью бетона. Таким же способом подготавливается и другая плоскость образца, которая при испытании будет соприкасаться с плитой пресса. Опытами на 11 бетонах установлена следующая разница в результатах испытания призм, вырезанных горизонтально и вертикально из одного и того же блока: динамич. модуль упругости $E_г/E_в = 106\%$, предел прочности при изгибе $R_г/R_в = 110\%$. Размеры образцов влияют на результат определения морозостойкости. Образцы $30 \times 30 \times 90$ *см* оказываются менее морозостойкими, чем образцы $20 \times 20 \times 60$ *см*. Сравнительные испытания показали, что при условии правильного хранения образцов в лаборатории результаты их испытания и испытания выпиленных из сооружения цилиндров совпадают с точностью до 1%. Очень большое значение имеет удаление пыли (частиц $< 0{,}01$ *мм*) из песка. Пыль оказывает отрицательное влияние на прочность и морозостойкость бетона. Вследствие колоссальной уд. поверхности пылевидных частиц они бесполезно поглощают часть цемента и требуют увеличения расхода воды на 1 $м^3$ бетона. Наличие в заполнителях 8% пыли вызывает уменьшение $R_{сж}$ и $R_{изг}$ на 20% и уменьшение $R_{изг}$ после 200 циклов замораживания и оттаивания бетона на 35%. Приведены соображения о подсчете коэфф. запаса прочности плотин. И. Смирнова

35212. **Состав бетонов пластичной консистенции. Левьян** (Composition des bétons de consistance plastique. Leviant I.), Techn. mod. constr., 1956, 11, № 8, 238—240 (франц.)

Рекомендуется графически представлять состав бетона на треугольных и прямоугольных диаграммах, пользуясь которыми можно рассчитать расход материалов на 1 $м^3$ бетона заданной прочности или (при заданном расходе цемента) состав бетона и его прочность. См. также РЖХим, 1955, 4322 И. Смирнова

35213. **Некоторые теоретические соображения об изготовлении бетона. Способы оценки качества бетона. Гофман** (Quelques considération théoriques sur la fabrication des bétons. Moyens de juger la qualité des bétons. Hoffmann Rud), Rev. techn. Luxembourg., 1956, 48, № 1, 47—52 (франц.)

Приведен обзор способов расчета прочности бетона, предложенных Фере, Абрамсом и Боломе, а также описан графич. метод Хуммеля. Рассмотрено влияние отдельных факторов (В/Ц, природы и гранулометрии заполнителей, степени уплотнения бетонной смеси, качества цемента, т-ры твердения бетона) на прочность бетона. И. Смирнова

35214. **Ускорение твердения шлакоблоков с помощью автоклавов большой емкости. Персонс** (Speed up curing with high-capacity autoclaves. Persons Hubert C.), Rock. Prod., 1956, 59, № 8, 257—258, 261 (англ.)

На з-де шлакоблоков в Детройте установлено шесть автоклавов длиной 26,5 *м*, диам. 3 *м*. Автоклав вмещает по 25 поддонов со 108 блоками на каждом (размеры стандартного блока $20 \times 20 \times 40$ *см*). На з-де используются 3 типа легких заполнителей: зола из отходов топлива, используемого для парогенераторов высокого давления, вспученный шлак и вспученный глинистый сланец. Производительность з-да 32 400 стандартных блоков в сутки. С. Круглов

35215. **Применение и производство шлаковой пемзы. Локшин М. Г.** В сб.: Пром. и жил.-гражд. стр-во. Вып. 2. М., Углетехиздат, 1956, 185—194

Шлаковая пемза (термозит), получаемая вспучиванием расплавленного шлака при соприкосновении с водой, характеризуется об. в. 300—1700 $кг/м^3$ и прочностью на сжатие 30—300 $кг/см^2$. Описаны различные способы и установки по произ-ву термозита. В. Довжик

35216. **Высокопрочная масса для заполнения температурных швов в бетонном покрытии. Депке** (Hochwertige Fugenvergußmasse für Beton-Dehnungsfugen. Depke Fritz M.), Österr. Bau-Ztg, 1956, № 34, 6—7 (нем.)

Обзор произ-ва и применения битумных масс для заполнения температурных швов в бетонном покрытии автодорог. Г. Копелянский

35217. **Коллоидальная глина и дорожная одежда из черных вяжущих. Дюрье** (L'argile colloidale et les revêtements hydrocarbonés de chaussées. Duriez M.), Construction (France), 1956, 11, № 9, 263—284 (франц.)

Приведены обзор коллоидальных глин, поведения коллоидов в почвах, взаимодействия коллоидальных глин с битумными вяжущими и основные выводы из этого обзора, важные для дорожной техники. И. Смирнова

---

35218 П. **Цементирующий состав и процесс его изготовления. Ридделл, Керк** (Cementitious composition aud process of producing the same. Riddell Wallace C., Kirk George B.) [Kiser Gypsum Co., Inc.]. Пат. США 2731377, 17.01.56

I. Процесс изготовления пористых гипсовых стеновых плит малой плотности состоит: а) в получении водн. шликера, содержащего прокаленный гипс и 0,05—1,0% (на сухой вес) одного из двух в-в: или нерастворимой в нефтяных углеводородах фракции дегтя, экстрагированного из сосны или водорастворимой соли указанной фракции; б) в тщательном перемешивании указанного шликера до образования тонкораспределенной пены; г) в отложении полученного шликера между волокнистыми перегородками, его сушке и твердении. II. Процесс аналогичен I, но избранного в-ва добавляется 0,06—0,67%. III. Процесс аналогичен I, но избранным в-вом является соль щел. металла указанной смолы. IV. Процесс аналогичен I, но дополнительно вводится в шликер 0,05—1,0% (на сухой вес) сульфитцеллюлозного щелока. А. Черепанов

**35219 П. Гидравлическое вяжущее. Дурно** (Liant hydraulique. Dournaud Pierre-André-Jean). Швейц. пат. 296600, 1.05.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 34, 8003 (нем.)]

50 вес. ч. гранулированного доменного шлака смешивается (в вес. ч.): 30 пуццоланы, 7 портландцемента, 3 обожженной извести, 3 ангидрита и 1 $BaCl_2$, после чего тонко размалывается до 4% остатка на сите с 4900 *отв/см²*. Прочность этого вяжущего может быть значительно повышена при дальнейшем домоле с 0,5 $(NH_4)_2SO_4$. Е. Штейн

**35220 П. Приспособление для разрезки литых блоков из легкого бетона** (Dispositif de coupe des surfaces de blocs moulés en béton léger) [International Ytong Stabalite Co. Ltd]. Франц. пат. 1108290, 11.01.56

Патентуется приспособление, в котором режущим элементом являются металлич. струны диам. 1 *мм*, закрепленные эластично и не смещающиеся в сторону. Пылевидные частицы, образующиеся при резке, сдуваются сжатым воздухом. Ножи производят разрез после того, как снята часть материала с помощью спец. приспособления, снабженного шнеком, удаляющим куски материала. Положение этого приспособления и ножа можно изменять в вертикальной плоскости. И. Смирнова

**35221 П. Метод обработки волокнистого асбеста** (Method of treating a fibrous asbestos) [Raybestos-Manhattan Inc.]. Англ. пат. 727633, 6.04.55

Хризотиловые асбестовые волокна обрабатываются в целях удаления частиц магнетита путем смешивания с в-вом, которое расщепляет хризотиловый асбест. Затем хризотиловые волокна подвергаются окончательному расщеплению в р-ре этого в-ва при конц-ии 0,1—1% от веса асбеста. Расщепляющим агентом могут служить преимущественно производные сернокислой соли или олеат Na. П. Зильберфарб

**35222 П. Теплоизоляционные плиты. Капфер** (Warmedammende Bauplatte. Kapfer Ludwig). Пат. ФРГ 924656, 4.04.55 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 34, 8004 (нем.)]

Платы, изготовленные из соломы, камыша и т. д., с проволочной связкой или с применением минер. вяжущего покрываются поверхностным слоем, напр. Al-бронзой, действующим как отражатель теплоизлучения. Плиты могут быть пропитаны, напр., тальком. При чередовании с бетонными слоями плиты могут быть использованы для защиты от тепла, излучаемого при взрыве атомной бомбы. Е. Штейн

**35223 П. Способ производства строительных материалов из соломы на минеральной связке. Ханфельд, Брокман** (Verfahren zum Herstellen eines gebundenen Baustoffes aus Stroh. Hanfeld Franz Hermann, Brockmann Heinz). Пат. ФРГ 943096, 9.05.56

Способ произ-ва строительных деталей из соломы отличается тем, что солома интенсивно обрабатывается в спец. механич. устройстве при добавлении импрегнирующих или минерализующих в-в таким образом, что эти в-ва проникают в стебли соломы. После добавления вяжущего, напр. цемента, масса формуется обычным образом, схватывается и твердеет. При механич. обработке соломы добавляются абразивные материалы, напр. мелкий песок, и (или) вяжущее, напр. цемент. Е. Штейн

---

**См. также**: Футеровка из бетона 36492. Борьба с коррозией вращающихся печей 36501. Шаровые мельницы 36564. История железобетона в Польше 33373. Анализ известковых пород 34689

## ПОЛУЧЕНИЕ И РАЗДЕЛЕНИЕ ГАЗОВ

Редактор *В. Г. Фастовский*

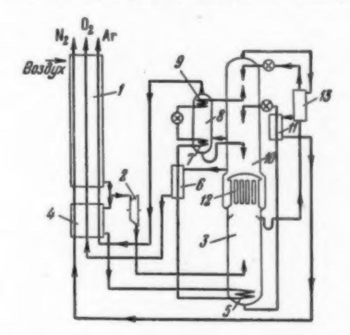
**35224. Поглощение двуокиси углерода. Акаси** (アルカチット法による炭酸ガスの除去. 明石春夫), 化學工學. Кагаку когаку, Chem. Engng (Tokyo), 1954, 18, № 10, 499—501 (япон.)

Приведены результаты опытов по очистке газа от $CO_2$ р-ром монометиламинопропионовокислого калия и получению 99,7%-ной $CO_2$ при регенерации р-ра. Г. Рабинович

---

**35225 П. Процесс низкотемпературного разделения газовых смесей, содержащих три компонента. Клод** (Procédé de séparation frigorifique de mélanges gazeux comportant au moins trois constituants. Claude Georges) [L'air liquide (Soc. An. pour l'étude et l'exploitation des procédés Georges Claude)]. Франц. пат. 1108033, 9.01.56

Установка для разделения воздуха (В) методами глубокого охлаждения с одновременным получением $O_2$, $N_2$ и Ar. Сжатый до 15 *кг/см²* и очищ. от $CO_2$ и



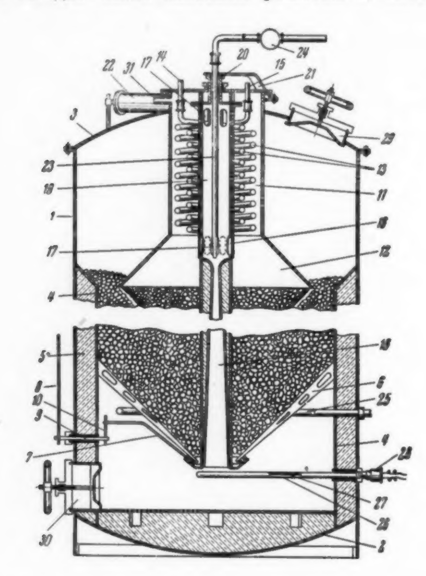

влаги В охлаждается в теплообменнике *1* до т-ры (—140°), после чего распределяется по двум направлениям: 70% В расширяется в детандере *2* и вводится в нижнюю колонну *3* воздухоразделительного аппарата; 30% В подвергаются дальнейшему охлаждению до т-ры (—158°) в теплообменнике *4*, после чего этот поток В сжижается в змеевике *5* испарителя колонны *3*, переохлаждается в теплообменнике *6*, проходит через змеевик *7*, размещенный в нижней части аргонной колонны *8*, дросселируется в конденсатор *9* этой колонны, где испаряется, и затем вводится в верхнюю колонну *10* воздухоразделительного аппарата. Давление в *3* равно 5 *ати*, а в *10* — 0,4 *ати*. Жидкость испарителя, содержащая ~ 50% $O_2$, через переохладитель *11* вводится в *10*; жидкий $N_2$ из карманов конденсатора *12* через переохладитель *13* подается на орошение *10*. Из отгонной секции колонны *10* отбирается газообразная аргонная фракция, содержащая 10% Ar, $O_2$ и незначительные примеси $N_2$. Эта фракция ректифицируется в колонне *8* с получением сырого Ar, содержащего 96,5% Ar, 3% $O_2$ и 0,5% $N_2$; необходимая флегма образуется за счет испарения В в *9*. Жидкость, стекающая в колонне *8*, возвращается в *10*. Продукты разделения выводятся через теплообменники *6*, *11*, *13*, *4* и *1*. Степень извлечения Ar из перерабатываемого В достигает 90%. Отбор аргонной фракции позволяет получать чистые $O_2$ и $N_2$. Ю. Петровский

**35226 П. Удаление водорода из окиси углерода. Хориути, Ватанабэ** (Removing of hydrogen from carbon monoxide. Horiuchi Juro, Watanabe Yoshihiro). Япон. пат. 2424, 4.05.54 [Chem. Abstrs, 1955, 49, № 3, 2054 (англ.)]

Газ, содержащий 94% CO и 6% $H_2$, смешивается с $O_2$ в кол-ве, превышающем необходимое для окисления $H_2$ в 1,5—2 раза, и пропускается над Cu, нагретой до 260°; 50% $H_2$ превращается в $H_2O$. Конверсия CO в $CO_2$ составляет 6%. Применяются также Ni, Pd, Pt и C или их смеси. В. Горбушин

**35227 П. Аппарат для получения инертных газов. Вильямсон** (Apparatus for producing inert gases. Williamson Hilding V.) [Cardox Corp.]. Пат. США 2729546, 3.01.56

Описана конструкция генератора (Г) для получения инертного газа, содержащего малые кол-ва $O_2$ и CO. Г представляет собой бак *1* с приваренным дном *2* и съемной крышкой *3*. В нижней части *1* устроены двойные стенки *4*, пространство между которыми заполнено теплоизоляционным материалом *5*. Камера Г разделена на две части системой решеток *6*, смонтированных в виде конуса так, что по периферии они шарнирно укреплены на *4*, а вблизи центра могут перемещаться под действием тяги *7*, движение которой передается от рукоятки *8* с помощью оси *9* и рычага *10*. Пространство выше *6*, которое является камерой сгорания, снабжено цилиндрич. камерой *11*, приваренной к *3* и имеющей конич. расширение *12*. Внутри *11* размещен охлаждающий змеевик *13*, в который вода или другой агент поступает через штуцер *14* и отводится через штуцер *15*. По оси камеры *11* укрепл. труба *16*, к низу которой монтируются части решетки *6*. В верхней части *16* сделано два ряда отверстий *17*; отверстия в верхнем и нижнем рядах совпадают по образующим трубы *16*. В нижней части *16* вставлен диффузор *18*. Внутри *16* размещена труба *19* с небольшим зазором, допускающим движение ее относительно *16*. В *19* также имеется два ряда отверстий, совпадающих по высоте с отверстиями в *16*, однако здесь верхний ряд смещен по образующим относительно нижнего ряда так, что когда верхние отверстия в *16* и *19* совпадают, то нижние взаимно перекрыты. Вращение *19* относительно *16* осуществляется через трубчатую ось *20*, движение которой передается через рычаг *21* от пневматич. механизма *22* с соленоидным приводом поршня. По оси Г размещена трубка *23* с соплом, в которую через вентиль *24* подается сжатый воздух. В нижней камере Г смонтирован нагревательный элемент *25* и датчик терморегулятора. Датчик состоит из трубчатого корпуса *26*, теплочувствительного стержня *27* и снабжен контактным устройством *28*, включающим питание в соленоид цилиндра *22*. Кокс загружается в Г через герметизированный люк *29*; зола периодически удаляется через люк *30*. После загрузки кокса и герметизации Г включается *25*, и т-ра кокса поднимается до 550°, после чего начинается дутье воздуха. Вытекающий из сопла трубки *23* с большой скоростью воздух увлекает в *18* продукты сгорания, поступающие в *16* через *17*. В зависимости от давления воздуха кол-во засасываемых через *17* газов достигает 600—1000% к объему воздуха. В результате многократной рециркуляции через слой кокса достигается полное связывание $O_2$; остаточное содержание $O_2$ не более 2—3% (в зависимости от кратности циркуляции). По мере выгорания кокса т-ра вытекающих из *18* газов повышается и, когда она достигнет 550°, срабатывает контактное устройство *28*, и соленоид приводит в движение поршень в *22*. При этом *19* поворачивается так, что нижний ряд отверстий *17* закрывается, а верхний открывается, и засасываемые продукты сгорания частично охлаждаются на *13*; с понижением т-ры механизм переключения вновь обеспечивает движение газа через нижние отверстия помимо *13*. Инертный газ отводится через штуцер *31*. Периодически вручную приводится в движение *8*, что вызывает качание *6*; при этом разрушается нижняя спекшаяся корка выгоревшего кокса и зола просыпается на дно Г. А. Р.




## ПОДГОТОВКА ВОДЫ. СТОЧНЫЕ ВОДЫ

Редактор *М. И. Лапшин*

**35228. Комплексометрическое определение жесткости воды. Смола, Хофбауэр** (Die komplexometrische Bestimmung der Härtebildner des Wassers. Smola A., Hofbauer G.), Mitt. Chem. Forschungsinst. Wirtsch. Österr., 1954, 8, № 1, 12, 14—16 (нем.)

**35229. Определение малых концентраций ксантогенатов в промышленных сточных водах. Лурье Ю. Ю., Николаева З. В.** (Stanovení malých množství xanthogenanů v průmyslových odpadních vodách. Lurje J. J., Nikolajeva Z. V.), Voda, 1956, **35**, № 7, 210—212 (чеш.)

Перевод. См. РЖХим, 1956, 65887.

**35230. Современные представления о привкусах и запахах воды поверхностных источников. Силви** (Newer concepts of tastes and odors in surface water supplies. Silvey J. K. G.), Water and Sewage Works, 1953, **100**, № 11; 1954, **101**, № 5, 208—211 (англ.)

Для выделения и идентификации актиномицетов (А), вызывающих неприятные запахи и привкусы воды, берут 5 *мл* коагулята (с сооружений водопроводных станций), помещают на чашку Петри и заливают 3%-ным агаром, к которому предварительно добавлено 5—25 *мг/л* цитрата, ацетата или тартрата Cu (для торможения роста других микроорганизмов) Вместо добавления к агару солей $Cu^{2+}$ можно обработать осадки перед посевом 5—25 *мг/л* $Cl_2$ в течение 30 мин. Посевы выдерживают при комнатной т-ре $\geqslant$ 7—10 суток. После полного высыхания агара на его поверхности появляются характерные колонии А с концентрич. кольцами и радиальными бороздами. Для индикации запаха колонии А пересевают на косой агар, выделяя чистую культуру А. М. Губарь

**35231. Моллюск дрейссена и способы борьбы с ним на Сталинской водопроводной станции Москвы. Фейгина З. С.**, Водоснабжение и сан. техника, 1956, № 6, 10—14

Развитие дрейссены (Д), обнаруженной на филь-

трах в 1945 г., может вызывать значительное обрастание подводных поверхностей (ПП) сооружений и закупорку водоводов. При отмирании Д в воде появляются неприятные запахи и привкусы. Целесообразно уничтожать Д в личиночной стадии развития, для чего рекомендуется с мая по сентябрь вводить в воду 0,5—1,5 *мг/л* $Cl_2$, 1—5 *мг/л* $CuSO_4$, коагулировать ее $FeCl_3$. Против взрослых Д применяют механич. очистку ПП и хлорирование 1—3 *мг/л* $Cl_3$ в течение 6 месяцев. Для предупреждения обрастаний следует покрывать ПП защитной краской НИВК-2 *г* (действующее начало — Cu); длительность защиты в пресных водах $\geqslant 3$ лет. М. Губарь

35232. **Вопросы экономики строительства водопроводных станций. Н а п п** (Economics of unit water-purification systems. K n a p p C. A.), J. New England Water Works Assoc., 1955, **69**, № 2, 197—206 (англ.)

Фирмой Дорр-Оливер построено 12 фильтровальных станций, оборудованных агрегатами перифилтр (Perifilter). Последний представляет собой радиальный осветлитель, наружняя стенка которого служит внутренней стенкой расположенного вокруг него концентрич. фильтра. Применение перифильтров позволяет снизить стоимость сооружения станций на 40%. В. К.

35233. **Удаление из питьевых вод продуктов радиоактивного распада. К е л ю с** (Usuwanie z wód użytkowych produktów rozpadu radioaktywnego (strąt radioaktywny). K e l u s J a d w i g a), Gaz, woda, techn. sanit., 1956, **30**, № 6, 206—207 (польск.)

На основании лабор. исследований разработан метод удаления радиоактивного $Sr^{2+}$, основанный на многоступенчатом содо-известковом умягчении воды с добавкой солей $Ca^{2+}$ и предварительно образовавшихся кристаллов. Показана возможность снижения исходной конц-ии $Sr^{2+}$ на $> 99\%$. Н. Tatur

35234. **Производственный опыт использования фильтровальных и озонаторных установок «Кёницберг» в водоснабжении г. Берна. Ш е л л е р** (Betriebserfahrungen mit der Fi ter- und Ozonanlage Könizberg der Wasserversorgung Bern. S c h e l l e r H.), Monatsbull. Schweiz. Verein Gas- und Wasserfachmännern, 1956, **36**, № 4, 73—81 (нем.)

Для обеззараживания воды применены 2 озонаторные установки. В 1-й из них $O_3$ смешивается посредством инжекторов с $^1/_4$—$^1/_6$ частью профильтрованной воды, а затем с остальной водой в камере р-ции, где вода пребывает 10 мин. Озонаторы Вельсбах работают на переменном токе в 50 периодов при напряжении 15 тыс. *в*; производительность 324 *г* $O_3$ в час. Во 2-й установке $O_3$ вводится сразу во всю воду через перфорированный цилиндр, вращающийся со скоростью 3840 об/мин. Озонаторы Дегремон работают на переменном токе в 500 периодов при напряжении 7600 *в*; производительность 570 *г* $O_3$ в час. Потребляемая мощность (в *вт* на 1 *г* $O_3$): на получение $O_3$ 23; на подсушивание воздуха 21; на смешение $O_3$ с водой 20. Средняя доза $O_3$ 0,5 *г/м³* воды. Озонированная вода при поступлении в сборный резервуар содержит $O_3$ в конц-ии 0,25—0,35 *г/м³*. За 6 час. пребывания воды в резервуаре $O_3$ полностью расходуется. Отмечается, что после введения озонирования вместо хлорирования в водопроводных трубах наблюдается сильный рост бактерий. В. Маркизов

35235. **Ориентировочные данные по обеззараживанию воды фильтром «Стерилит». Сообщения II и III. Б р а у н е** (Orientierende Untersuchungen mit einem Sterilit-Versuchsfilter zur Trinkwasserentkeimung. II., III. und Schlussmitteilung. B r a u n e J o h a n n-F r i e d r i c h), Gesundh. Ingr, 1954, **75**, № 1/2, 15—20, 1955, **76**, № 1/2, 21—23 (нем.)

Сообщение I см. РЖХим, 1953, 7331.

35236. **Борьба с запахом и привкусом воды на малых очистных установках. М а т е с о н** (Taste and odor control im small water plants. M a t h e s o n D. H.), Water and Sewage Works, 1954, **101**, № 5, R-137—R-140; 1956, **103**, 15 June, R-192—R-195 (англ.)

Перепечатка. См. РЖХим, 1957, 5375.

35237. **Влияние различных фенолов на органолептические свойства воды при обеззараживании ее хлором. С в е т л а к о в а М. Н.** (Influenţa diferiţilor fenoli care iau naştere cu ocazia clorinării apei asupra proprietaţilor organoleptice ale apei. S v e t l a k o v a M. N.), An. Rom.-Sov. Ser. igiena şi organiz. sanit., 1955, Ser. 3-a, **9**, № 4, 53—59 (рум.)

См. РЖХим, 1957, 9131.

35238. **Обессоливание засолоненной воды для питьевого водоснабжения на о-ве Матагорда. Й о з е ф** (Demineralization of brackish water for potable supply at Matagorda Island. Y o s e p h R o b e r t S. Y.), J. Amer. Water Works Assoc., 1956, **48**, № 5, 579—584 (англ.)

Установленные в 1951 г. 2 термокомпрессионных агрегата производительностью по 1,1 *м³/час* после каждых 150 час. работы на засолоненной воде с сухим остатком 2430 *мг/л* требовали остановки для очистки от накипи. Поэтому в 1953 г. они были заменены хим. обессоливающей установкой, работающей по методу последовательного Н-ОН-ионирования с предварительным Na-катионированием. Производительность установки 1,1 *м³/час*; длительность межрегенерационных периодов ~ 8 час.,— регенерации ~ 4 час. Характеристика обессоленной воды: жесткость 0,02 *мг-экв/л*, $Cl^-$ 31 *мг/л*, $CO_2$ 1 *мг/л*, сухой остаток 50 *мг/л*. Расход реагентов на регенерацию (на 1 *м³* обессоленной воды в *кг*): $H_2SO_4$ 8,5, NaCl 1,8, NaOH 1,9. Работа установки автоматизирована. О. Ленчевский

35239. **Обессоливание воды для питания паровых котлов. К о с т** (La déminéralisation de l'eau d'alimentation des chaudières. C o s t e s G.), Chaleur et ind., 1955, **36**, № 362, 279—282 (франц.)

Краткое описание практикуемого во Франции обессоливания воды. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 12744. Н. Ваксберг

35240. **Исследование ионитов. V. Электролитическая регенерация. Н а г а с а в а, О д з а в а, К а г а в а** (Studies on ion exchange resins. V. Electrolytic regeneration of ion exchange resins. N a g a s a w a M i t s u r u, O z a w a S h u r z i, K a g a w a J k u m i), Mem. Fac. Engng Nagoya Univ., 1954, **6**, № 1, 66—70 (англ.)

При электролитич. регенерации ионитов выход по току может быть значительно увеличен путем ускорения протекания воды в ячейках электролизера. Это, однако, приводит к значительному увеличению электрич. сопротивления ванны и вызывает увеличение активных потерь. Сообщение IV см. J. Soc. Chem. Ind., Japan, 1952, **55**, 628. Л. Песин

35241. **Внутрикотловая обработка воды паровозов в ФРГ. Р о б р а д е** (Die Speisewasser-Innenaufbereitung bei den Dampflokomotiven der Deutschen Bundesbahn. R o b r a d e J o a c h i m), Eisenbahntechn. Rundschau, 1956, **5**, № 5, 183—186, 189—191 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

В 1955 г. 4585 паровозов были оборудованы устройствами для внутрикотловой обработки (ВО) воды, применение которой резко снизило накипеобразование, коррозию и вспенивание котловой воды. Для ВО применяется смесь $Na_2CO_3$, $NaHCO_3$ и патентованных органич. продуктов (в некоторых случаях добавляется фосфатная смесь, содержащия 11% $P_2O_5$). Продувка производится по плотному остатку, поддерживаемому на уровне 10 000 *мг/л*. Периодически котлы

промываются. Межпромывочный пробег после введения ВО в среднем по всем дорогам удвоился. Г. К.

35242. **Средства борьбы с накипеобразованием. Морен** (Moyens de lutte contre l'entartrage. Maurin A.), Ingrs et techniciens, 1956, № 88, 75, 77, 79, 81, 83 (франц.)

Обзор методов обработки воды с целью предотвращения накипеобразования на поверхностях трубопроводов, охлаждающей аппаратуры, в радиаторах и рубашках автомобильных двигателей (введение поли- и ортофосфатов, $NaHSO_4$, $FeCl_3$, частичное умягчение, воздействие магнитного поля). В. Клячко

35243. **Подготовка воды для охлаждения вращающихся цементно-обжигательных печей. Варнелло В. А.,** Водоснабжение и сан. техника, 1956, № 6, 8—10

Охлаждение зон спекания вращающихся цементно-обжигательных печей речной водой без предварительной ее обработки приводит к интенсивному отложению $CaCO_3$ на поверхности корпуса и к коррозии металла. Предлагается обработка охлаждающей воды $(NaPO_3)_6$ дозами 6—10 *мг/л*. Образование на поверхности микрокристаллов $CaCO_3$ комплексной соли $Na_2[Ca_2(PO_3)_6]$ препятствует дальнейшему росту кристаллов и защищает металл от коррозии. Л. Ф.

35244. **Определение терминов и методы расчетов при очистке бытовых сточных вод. Мак-Николас, Керквуд** (Some definitions, facts and figures relating to sewage treatment. McNicholas J., Kirkwood J. W.), J. and Proc. Inst. Sewage Purific., 1953, № 1, 42—50 (англ.)

35245. **Научный подход к очистке бытовых сточных вод. Уишарт** (Sewage purification — art or science? Wishart J. M.), J. and Proc. Inst. Sewage Purific., 1953, № 4, 282—291 (англ.)

35246. **Новейшие способы очистки сточных вод в Германии. Роде** (Recent sewage treatment developments in Germany. Rohde H.), J. and Proc. Inst. Sewage Purific, 1953, № 3, 208—228 (англ.)

Описание схем и конструкций действующих сооружений для механич. (песколовки, отстойники) и биохим. очистки (биофильтры, аэротенки), а также для анаэробного сбраживания осадков (метантенки). С. Конобеев

35247. **Гигиенические и технические вопросы устройства малых установок для осветления сточных вод. Анце** (Hygienische und abwassertechnische Probleme der Kleinkläranlagen. Antze Hans H.), Gesundh. Ingr, 1956, **77**, № 17—18, 265—270, № 19—20, 308—311 (нем.)

Учитывая специфику работы малых установок для очистки бытовых СВ (непостоянство состава, т-ры и расхода СВ, территориальная разбросанность, невозможность регулярного и квалифицированного надзора), рекомендуется пропускать СВ последовательно через ряд камер — отстойников, очистка которых может производиться 2 раза в год. Миним. емкость каждой камеры 3 $м^3$. Н. Ваксберг

35248. **Основные факторы, определяющие процесс массообмена кислорода в системах аэрирования. Иппен, Карвер** (Basic factors of oxygen transfer in aeration systems. Ippen Arthur T., Carver Charles E., Jr), Sewage and Industr. Wastes, 1954, **26**, № 7, 813—829 (англ.)

35249. **Соотношение БПК и ХПК в очищенных промышленных сточных водах. Кауфман** (The B.O.D.— O.C.D. relationship in a treated industrial effluent. Kaufman Sumner), Water and Sewage Works, 1954, **101**, № 8, 362—365 (англ.)

Соотношение величин БПК и ХПК (бихроматный метод) в промышленных СВ зависит от хим. состава СВ и от активности биохим. процессов. В конц. СВ с относительно постоянным составом примесей между ХПК и БПК наблюдается линейная зависимость. В водоемах, принимающих СВ, отношение ХПК/БПК возрастает по мере удаления места отбора проб от точки сброса СВ. Это вызывается тем, что в процессе биохим. разложения растворенные органич. примеси, наряду с окислением в минер. продукты, частично переходят в в-ва бактериальной клетки, дальнейший биохим. распад которых протекает очень медленно и не учитывается при определении БПК, тогда как хим. путем они легко окисляются. Для облегчения контроля за работой очистных сооружений рекомендуется установить графич. зависимость между ХПК и БПК (для СВ данного состава), чтобы избежать трудоемких определений БПК. В результате опытов на биофильтре производственного масштаба соотношение ХПК/БПК в поступающих на биофильтр СВ было найдено постоянным; в СВ же, выходящих с биофильтра, оно зависело от степени очистки СВ. Нарушение линейной зависимости ХПК/БПК в очищ. СВ наблюдалось также в присутствии группы в-в (этаноламин, полиэтиленгликоль, пиридин), тормозящих биохим. распад других более легко окисляемых примесей (спирты, альдегиды, кетоны). С. Конобеев

35250. **Допустимые концентрации токсичных примесей сточных вод при сбросе их в канализацию. Инголс, Хилли** (What are reasonable toxic limits on wastes discharged to sewers? Ingols R. S., Hilley L. T.), Wastes Engng, 1956, **27**, № 7, 314—316, 338 (англ.)

Сопоставление данных различных авторов о токсичности $CrO_4^{2-}$ показывает резкое расхождение. Снижение эффективности работы различных очистных сооружений на 10% наблюдалось при конц-иях $CrO_4^{2-}$, изменяющихся в следующих пределах (*мг/л*): метантенки 500—10 000; аэротенки 1—60; биофильтры 3—10. В конц-иях до 10 *мг/л* токсичность $CrO_4^{2-}$ уменьшается с повышением конц-ии органич. примесей СВ; при конц-иях $CrO_4^{2-} > 10$ *мг/л* наблюдается обратное соотношение. Сделан вывод, что ряд неучитываемых факторов, влияющих на работу очистных сооружений, пока еще не позволяет точно установить допустимые для различных сооружений конц-ии $CrO_4^{2-}$. Н. Ваксберг

35251. **Шахтные воды. Мазалан** (Mélységi és bányavíz-ipariviz. Mazalán Pál), Magyar techn., 1953, 8, № 10—11, 611—615 (венг.)

35252. **Устойчивость нефтяных отходов в загрязненной воде в аэробных условиях. Лудзак, Кинкид** (Persistence of oily wastes in polluted water under aerobic conditions. Motor oil class of hydrocarbons. Ludzack F. L., Kinkead Diana), Industr. and Engng Chem., 1956, **48**, № 2, 263—267 (англ.)

В лабор. условиях изучалось аэрирование водн. эмульсий моторных масел (I) в присутствии микроорганизмов СВ. Процесс контролировался путем снятия ИК-спектров и по кол-ву образовавшейся $CO_2$. В качестве промежуточных продуктов окисления отмечено образование перекисей, спиртов, альдегидов, кетонов, простых и сложных эфиров, к-т (изолированы и идентифицированы только 2 последних класса соединений). Для поддержания окислительного процесса необходимы периодич. добавки свежей СВ, так как в противном случае выживают, главным образом, коловратки, другие же активные организмы гибнут. По истечении недели наблюдалось снижение исходной конц-ии **I** (в %): при 25° на 50—80; 20° 30—50; 10° 20—30; 4° 0. Степень дисперсности **I** существенно влияет на скорость окисления. Присутствующие в **I** небольшие количества устойчивых примесей с запахом, напоминающим запах резины, окислению не поддаются. Н. Ваксберг

**35253. Коалесценция и ее применение к очистке сточных вод. Беднаж** (Zjawisko koalescencji i jego zastosowanie w procesie oczyszczania wód ściekowych. Bednarz Ludwik), Nafta (Polska), 1956, **12**, № 7, 190—193 (польск.)

Приведены данные опытов по фильтрованию через шлаковые фильтры СВ нефтеперерабатывающих з-дов. При этом происходит коалесценция нефтепродуктов, которые затем отделяются от воды в ловушках за счет разности уд. весов. Одновременно происходит также адсорбция масел в порах фильтрующего материала. Замасленный фильтр повышает эффект коалесценции. В результате после фильтров и ловушек конц-ия нефтепродуктов в воде снижается до 20—220 *мг/л* при исходной 7192 *мг/л*. Метод может быть рекомендован в качестве основного способа очистки СВ нефтезаводов. Г. Крушель

**35254. Еще об обработке сточных вод углеобогатительных фабрик.**— (Ještě k čištění odpadních vod z. prádel uhlí—), Vodní hospodářství, 1955, **5**, № 6, 220 (чешск.)

В дополнение к статье Брада (РЖХим, 1957, 12790) дана кривая, позволяющая рассчитать площадь водохранилища. С. Яворовская

**35255. Очистка сточных вод углеперерабатывающей промышленности.**— (NCB beats river pollution with biological treatment.—), Municip. J., 1955, **63**, № 3235, 456—457 (англ.)

**35256. Биологическое разрушение многоатомных фенолов и нитрофенолов. Брингман** (Zum biologischen Abbau mehrwertiger Phenole und Nitrophenole. Bringmann G.), Gesundh.— Ingr., 1955, **76**, № 15-16, 239—240 (нем.)

Излагаются результаты эксперим. работ по биологич. разрушению многоатомных фенолов и нитрофенолов лучистым грибом *Nocardia* на лабор. моделях аэротенка и биофильтра. Разрушение многоатомных фенолов в аэротенке происходило с различной интенсивностью; за 48 час. аэрирования перерабатывалось (в *г/л*): фенола 2,0, резорцина 1,1, гидрохинона до 1,0, пирокатехина до 0,8, пирогаллола до 0,6. Биофильтр диам. 15 *см* имел высоту 1,7 *м* и был загружен коксом. Нагрузка 1 *л/час*, конц-ия фенола 500 *мг/л*. К сточной жидкости добавлялись биогенные элементы. Предварительно гриб *Nocardia* был адаптирован к многоатомным фенолам: для биофильтра в конц-ии 500 *мг/л*, для аэротенка — 1000 *мг/л*. Обогащение биофильтра грибом *Nocardia* производилось многократным орошением суспензией гриба до тех пор, пока основная масса его не прикреплялась к коксу. Разрушение различных многоатомных фенолов на биофильтре было практически одинаковым. Нитрофенолы в аэробных условиях грибом *Nocardia* и микроорганизмами сточных вод не перерабатывались. В анаэробных условиях динитрокрезол и тринитротолуол разрушались очень медленно. В работе приведены также данные о токсичности многоатомных фенолов для одноклеточной водоросли *Scenedesmus*. Пирокатехин, гидрохинон и пирогаллол токсичны в конц-ии 20—30 *мг/л*; резорцин — 60—100 *мг/л*. Предыдущие сообщения см. РЖХим, 1957, 5416. Ц. Роговская

**35257. Обесфеноливание и очистка сточных вод коксохимических заводов. Гино, Теншан** (Contribution à l'étude du déphénolage et de l'épuration des eaux résiduaires de cokeries. Guinot H., Tinchant X.), Chimie et industrie, 1956, **75**, № 6, 1304—1310 (франц.; рез. англ., исп.)

Метод основан на хлорировании фенола (I) в сильнокислой среде с образованием труднорастворимого (0,45 *г/л*) трихлорфенола (II), являющегося ценным сырьем для получения растительных гормонов и фунгицидов. Остающийся в р-ре II можно экстрагировать керосином, а из экстракта извлечь водн. р-ром щелочи в виде трихлорфенолята. Керосин легко отделяется от подкисленной воды; растворимость его ~ 0,01% при 15°. При малой конц-ии I в СВ, содержащей много других примесей, поглощающих $Cl_2$, целесообразно проводить предварительную экстракцию изопропиловым эфиром (коэфф. распределения 1 : 26) и затем хлорировать частично обесфеноленную СВ. Для завершения р-ции достаточно 2-минутное пропускание $Cl_2$ с последующим 2-минутным взбалтыванием. В лабор. опытах очистки СВ, содержащих I в конц-ии до 4,4 *г/л*, достигалось снижение ее до ⩽ 1 *мг/л*. Хлорирование одновременно приводит к значительному снижению БПК. Свободный и связанный $NH_3$ не препятствует очистке, но повышает расход $Cl_2$; поэтому $NH_3$ должен быть предварительно удален. Н. Ваксберг

**35258. Очистка сточных вод от производства фетра. Уэстбрук** (Treatment of waste effluent by an American felt manufacturer. Westbrook Francis A.), Water and Sanit. Engr, 1956, **5**, № 11, 502 (англ.)

СВ содержат животные жиры, смазочные масла, красители, крахмал, мыла, $H_2SO_4$ и большое кол-во шерстяных волокон. Для отделения последних применяются вибрирующие сита (I) из нержавеющей стали (40 меш.). После 20 час. работы необходима чистка I. I задерживают ~90% волокна. Кислые СВ перед поступлением в первичный отстойник нейтрализуют известью и хлорируют (для борьбы с загниванием). Жиры и масла удаляют флотацией, после чего СВ фильтруют и подвергают биохим. очистке в аэротенке. Очищ. СВ бесцветны, стабильны и не имеют запаха. А. Фихман

**35259. Опытная установка для биохимической очистки сточных вод бумажных фабрик. Ривс, Копенхейвер, Бетс** (The design, construction, and first year's operation of one million gallon per day biooxidation pilot plant at Sonoco Products Co. Reaves B. M., Copenhaver J. E., Betts C. Nevin), Tappi, 1955, **38**, № 7, 127А—131А; South. Pulp and Paper Manufacturer, 1955, **18**, № 6, 72, 74, 76, 78 (англ.)

Установка производительностью ~ 3800 *м³/сутки* состоит из аэротенка (расчетное время аэрирования 6 час.) и вторичного отстойника (время отстаивания 2 часа). Снижение БПК достигало 78—87% (остаточное БПК 43—78 *мг/л*). М. Лапшин

**35260. Применение акселейтора для очистки сточных вод бумажного и картонного производства. Зонтхеймер** (Arbeitsweise und Erfahrungen mit dem Accelator-Gerät zur Aufbereitung von Abwässern der Papier- und Pappenindustrie. Sontheimer H.), Wochenbl. Papierfabr., 1956, **84**, № 14, 565—566 (нем.)

Освещен успешный опыт применения акселейтора, пройдя который СВ без фильтрования могут быть возвращены в произ-во. Продолжительность обработки 50—100 мин. В случае надобности соответствующим подбором реагентов могут быть одновременно осуществлены умягчение и декарбонизация воды. Н. Ваксберг

**35261. Сточные воды сульфитцеллюлозных заводов. III и IV. Ганчарчик** (Ścieki z fabryk celulozy siarczynowe J. III, IV. Gańczarczyk Jerzy), Gaz. woda, techn. sanit., 1955, **29**, № 7, 231—233; № 9, 312—315 (польск.)

*III.* Рекомендуется до устройства сооружений для очистки сточных вод (СВ) сульфитцеллюлозных з-дов организовать правильное водн. хозяйство з-да, устроив оборотные циклы и повторное использование воды, что резко снижает расход СВ и суммарное БПК. Приведен пример 3 з-дов, из которых один не принимает никаких мер и сбрасывает СВ с окисляемостью

1000 *кг* $O_2$ на 1 *т* целлюлозы, 2-й перерабатывает щелока на спирт и сбрасывает СВ с окисляемостью 227 *кг* $O_2$ на 1 *т*, 3-й, кроме переработки щелоков, организовал оборот и повторное использование воды и сбрасывает СВ с окисляемостью 30,2 *кг* $O_2$ на 1 *т*.

*IV*. Описаны различные методы очистки СВ: осаждение, сорбция и коагуляция, анионирование, окисление $Cl_2$, $ClO_2$ и $O_3$, гидролиз, биохим. очистка на биофильтрах и в аэротенках. Любой метод очень дорог и, по литературным данным, стоимость сооружений для очистки СВ примерно равна стоимости самого з-да. Часть II см. РЖХим, 1956, 13792. Г. Крушель

**35262. Сточные воды пивоваренных заводов и их очистка. Кесс** (Brauereiabwässer und ihre Reinigung. Kaeß A.), Brauwelt, 1956, **B96**, № 54-55, 913—918 (нем.)

**35263. Обезвреживание сточных вод крахмальной промышленности. Треттин** (Zur Abwässerbeseitigung in der Stärkeindustrie. Trettin), Lebensmittel-Ind., 1956, **3**, № 7, 219 (нем.)

Автор считает наиболее эффективным методом обезвреживания предварительное выделение из соковых вод белка (путем термич. коагуляции) с последующим направлением СВ в пруды для разведения рыбы. Белок соковых вод является высокоценным кормовым продуктом и при скармливании его удой молока у коров повышается на 10—30%. Н. Баканов

**35264. Сточные воды молочной промышленности. Диркинг, Зудхольт** (Gedanken und praktische Vorschläge zu Fragen des Abwassers. Dirking Hubert, Sudholt Heinrich), Molk.-und Käser.-Ztg., 1956, **7**, № 35, 1115—1117 (нем.)

Краткая характеристика СВ и некоторые практич. мероприятия, позволяющие уменьшить кол-во СВ и снизить их конц-ию. Н. Ваксберг

**35265. Очистка сточных вод, содержащих органические примеси, на опытных биофильтрах. III. Контроль за эксплуатацией. Черри. IV. Изучение бионаселения биофильтра. Туччи** (Treating organic wastes on experimental trickling filters. III. Operating considerations. Cherry Alfred B. IV. Biological considerations in trickling filters. Tucci Louis A.), Water and Sewage Works, 1954, **101**, № 8, 366—368; 368—372 (англ.)

*III*. На опытной станции эксплуатационные показатели: pH, тонущие грубодисперсные примеси и дозировка реагентов регистрируются автоматически. Эти данные дополняются обычным санитарным анализом, производимым ежедневно (кроме $БПК_5$, определяемого 3 раза в неделю).

*IV*. Приведены микрофотографии ила, иллюстрирующие характерные скопления зооглейных бактерий, колонии ресничатых инфузорий, простейших жгутиковых, низших червей и мицелей грибов. Для успешного проектирования очистных сооружений необходимо знание биохим. и физиологич. особенностей микроорганизмов в условиях очистки соответствующих промышленных СВ. Сообщения I и II см. РЖХим, 1957, 9179. О. Болотина

**35266. Подбор фильтрующего материала вакуум-фильтров для осадков бытовых сточных вод. Шедден** (Selection and care of sewage sludge filter blankets. Shedden Warren L.), Power Engng, 1955, 59, № 12, 73—78 (англ.)

**35267. Биокатализаторы для сбраживания осадков. Грун, Слод** (Biocatalysts in sludge digestion. Grune Werner N., Sload Robert Q.), Sewage and Industr. Wastes, 1954, **26**, № 12, 1425—1442 (англ.)

**35268. Опыты по рециркуляции газа в метантенках. Финч** (Experiments with gas recirculation in sludge digestion tanks. Finch John), Water and Sewage Works, 1956, **103**, № 6, 276—279 (англ.)

Работа метантенков (I), на станции Мейпл-Лодж осложнялась образованием корки, толщина которой достигала 3,5 *м*. Для устранения этого применена рециркуляция газа (II). На плавающих куполах I, являющихся также газгольдерами, установлены компрессоры, каждый из которых забирает II и нагнетает его обратно в I через четыре 2-дюймовые трубы, радиально расположенные под углом 90° друг к другу. Концы труб загнуты кверху, находятся на 40 *см* ниже уровня корки и на расстоянии, равном 0,5 радиуса I от его центра. Рециркуляция II производится одновременно через 2 трубы из 4, чередуясь каждые сутки. Для I диам. 23 *м* достаточен компрессор производительностью 127 *м³/час*. Помимом устранения корки при введении рециркуляции получается осадок, лучше обезвоживаемых на вакуум-фильтрах. О. Болотина

**35269. Приборы, используемые при очистке промышленных сточных вод. Баффа** (Instrumentation of industrial waste treatment. Baffa John J.), Instruments and Automat, 1954, **27**, № 6, 936—937 (англ.)

**35270. Неиспользуемая маневренность насосной станции.—** (Water pumping station has unusual flexibility.—), Publikc Works, 1956, **87**, № 5, 119—120 (англ.)

Для подачи воды в части города, расположенные на различных отметках, на станции Брайант-Стрит (Вашингтон) имеются 4 водопроводных сети различного давления. Сложная система автоматически управляемых вентилей предназначена для подачи воды из секции с более высоким в секции с более низким давлением, если давление превысит определенную величину. Как показал опыт эксплуатации, имеющаяся автоматика практически не используется. Г. Крушель

---

**35271 П. Способ получения препарата для умягчения воды. Хейнерт** (Verfahren zur Herstellung eines Wasserenthärtungsmittels. Heinerth Erich) [Henkel und Cie G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 931520, 11.08.55

Нагревают 40 вес. ч. мочевины с 70 вес. ч. $P_2O_5$ до начала экзотермич. р-ции (85°), по окончании которой охлажден. продукт вводят в р-цию с 50 вес. ч. $Na_2CO_3$. Можно также нагревать до начала экзотермич. р-ции (80°) смесь 50 вес. ч. $P_2O_5$, 50 вес. ч. мочевины и 40 вес. ч. $Na_2CO_3$. Полученные продукты негигроскопичны и хорошо растворяются в горячей воде. Г. Рабинович

**35272 П. Способ контроля процесса катионирования воды. Циммерман, Тиц** (Verfahren zum Feststellen des Verlaufs der Enthärtung in Wasserenthärtungsfiltern. Zimmermann Max, Tietz Hans) [Farbenfabriken Bayer, Leverkusen-Bayerwerk]. Пат. ФРГ 888468, 3.09.53 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 34, 7998 (нем.)]

Предлагается определять конц-ию $Ca^{2+}$ и $Mg^{2+}$ колориметрич. способом с помощью титанового желтого ($Mg^{2+}$) и оксиантрахинона ($Ca^{2+}$). Результаты анализа регистрируются фотоэлектрически и по изменению окраски р-ра фильтр отключается на регенерацию. А. Мамет

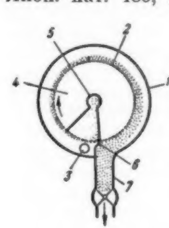
**35273 П. Аппарат для катионирования воды. Уитлок** (Base exchange water treatment apparatus. Whitlock Robert A., Jr) [Automatic Pump and Softener Corp.]. Пат. США 2715098, 9.08.55

Аппарат состоит из фильтра (Ф), бака для регенирирующего р-ра (РР) и гидрооператора (Г) с эжектором для подачи РР на Ф. Для работы эжектора используется исходная вода. Управление Г во время регенерации Ф осуществляется автоматически сервомотором. В. Клячко

**35274 П. Средство для предохранения паровых котлов от прогорания и для удаления накипи. И т и м а ц у** (蒸汽罐の燒損防止法. 一松榮), Япон. пат. 7953, 2.11.55

К питательной воде добавляют алкиларилсульфокислоту, бензидин, низкие полимеры акриловой к-ты или их смесь. М. Гусев

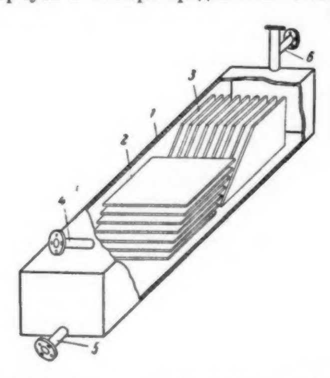
**35275 П. Аппарат для непрерывного фильтрования оборотной воды. А р и м а** (白水連續濾過裝置. 有馬孝), Япон. пат. 186, 19.01.55




Аппарат состоит из неподвижного корпуса *1*, внутри которого медленно вращается цилиндрич. трубчатый фильтр *2*. Оборотная вода непрерывно поступает под давлением по *3* на фильтр. Профильтрованная вода собирается в *4*, откуда удаляется по трубе *5*. Осадок с фильтра удаляется скребком *6* и выводится по трубе *7*. М. Гусев

**35276 П. Отстойник с перегородками. С и б а д з а к и** (境膜水流分離裝置. 柴崎弘二) [旭化成工業株式會社, Асахи Касей Когйо Кабусики Кайся]. Япон. пат. 3023, 4.05.55

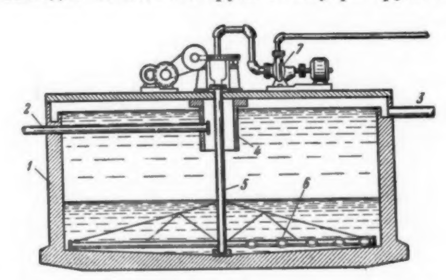
Отстойник состоит из наклонно поставленного закрытого корпуса *1* и перегородок *2* и *3*. Вода, подле-




жащая отстаиванию, с добавленным к ней р-ром крахмала, поступает по трубе *4* и выходит по трубе *6*. Осадки удаляются по трубе *5*. М. Гусев

**35277 П. Устройство для удаления осадков из отстойника. Н и с и х а р а** (沈澱槽の集排泥裝置 西原脩三). Япон. пат. 832, 11.02.55

Вода поступает в радиальный отстойник *1* по трубе *2* и выходит из него по трубе *3*. Внутри трубы *4* про-




ходит вращающаяся (со скоростью 1 об. в 30 мин.) труба *5*; на нижнем конце ее, перпендикулярно оси, укреплена всасывающая труба *6* с отверстиями, через которые всасывается осадок, собирающийся в отстойнике. Всасывание производится насосом *7*. М. Гусев

**35278 П. Аэрирование жидкостей** (Aeration of liquids) [Chicago Pump Co.]. Англ. пат. 721715, 12.01.55

С целью предотвращения забивки пор фильтросов рекомендуется подаваемый через них воздух предварительно увлажнять, доводя содержание в нем водяных паров до насыщения. Для большей надежности работы рекомендуется периодически вводить в воздух жидкие детергенты. В. Реутский

---

**См. также**: Анализ $Mg^{2+}$ 34686; $Zn^{2+}$ 34691; $PO_4^{3-}$ 34722; $Cl_2$ 34733; исследование СВ методом отравления катализаторов 33973. Нормы: состава воды в пивоваренной пром-сти 36259. Физ.-хим. основы технологии: кинетика реакции: $CO_2 + OH^-$ 33972; $Fe^{2+} + O_2$ 33977; Иониты: обзор 34097, 35884; классификация 34102; синтез сильноосновных анионитов 35966; свойства слабокислотных катионитов 34103; кинетика ионного обмена 34099, 34101; определение: констант обмена 34106; емкости поглощения 34104, 34105; распределение $Ca^{2+}$, $Na^+$, $H^+$ между р-ром и твердой фазой 34100; работа слоя ионитов 36559; адсорбция анионов 34107. Коррозия: теплообменников 36502. Утилизация и удаление отходов: работа нефтеловушек 35376; использование сульфатных щелоков 36064; витамины осадков СВ 10629Бх

## ПЕРЕРАБОТКА ТВЕРДЫХ ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ

Редактор *М. О. Хайкин*

**35279. Некоторые взгляды на ультратонкую структуру углей и коксов. Ф р а н к л и н, Р о з а л и н д** (Неки погледи на ултрафину структуру угља и кокса. Ф р а н к л и н, Р о з а л и н д Е.), Гласник Хемиског друштва, 1953, 18, № 4, 203—212 (сербо-хорв.; англ.)

**35280. Макромолекулярная структура каменных углей по данным их вспучивания. П а м п у х** (Wielkoczasteczkowa budowa węgli kamiennych w świetle badań nad pęcznieniem. P a m p u c h R o m a n), Przegl. górniczy, 1955, 11, № 2, 77—83 (польск.)

Рассмотрены зависимости физ. параметров (плотность, реологич. и оптич. свойства) органич. массы каменных углей от типа их пространственной решетки. Сделан вывод, что эта органич. масса является полимером со слабыми боковыми связями; исследования явлений вспучивания углей показывают, что среди этих связей большую роль играют водородные связи, возникающие в процессе карбонизации угля из полярных радикалов (OH, COOH, CO). К. З.

**35281. Влияние функциональных групп на химизм процесса термического разложения углей. Х а р и т о н о в Г. В., Н а з а р о в а Н. И., Л е б е д е в а В. М.**, Тр. Ин-та химии (Киргиз. фил. АН СССР), 1953, вып. 5, 159—166

**35282. Химия и петрография ионитов из бурых и каменных углей. Часть II. Петрографические исследования ионитов и исходных углей. Т е й х м ю л л е р** (Zur Chemie und Petrographie der Ionen-Austauscher aus Braun-und Steinkohlen. II. Teil: Petrographische Untersuchungen von Ionen-Austauschern und deren Ausgagngskohlen. T e i c h m ü l l e r M.), Brennstoff-Chemie, 1953, 34, № 21/22, 333—336 (нем.)

Часть I см. РЖХим, 1954, 34999.

35283. **Изменение сорбционных свойств каменных углей при их окислении. Ламба Е. Г., Эттингер И. Л.**, Изв. АН СССР, Отд. техн. н., 1955, № 4, 110—119

Исследовалось изменение сорбционных свойств углей по отношению к $CH_4$ при их хранении и окислении. Критерием для оценки сорбционных свойств угля являлся «показатель газоотдачи» (ПГ), определяющий склонность углей к внезапным выбросам угля и газа в шахтах. Показано, что после хранения образцов угля в течение 2,5 месяцев их ПГ значительно снижался (в среднем в 2 раза); еще больше (в 3—5 раза) уменьшался ПГ углей после искусств. окисления пергидролем. Используя метод Веселовского и Орлеанской для определения степени окисленности углей, авторы предложили способ определения первоначального ПГ, который уголь имел до хранения или окисления; эксперим. проверка этого способа дала удовлетворительные результаты, но для малоокисленных углей способ неприменим. При исследовании изменения ПГ углей, хранящихся в течение 100 дней в сухой и увлажненной атмосфере, в обоих случаях наблюдалось снижение ПГ, значительно большее для увлажненного угля. Показано, что скорость сорбции воды поверхностью окисленных углей в десятки раз превышает скорость сорбции ее поверхностью неокисленных углей. Делается вывод, что хотя бы частичное заполнение поверхности угля влагой резко уменьшает его способность сорбировать и десорбировать $CH_4$, так как молекулы воды значительно легче сорбируются на поверхности окисленного угля, что согласуется с результатами исследований Дубинина М. М. и Завериной Е. Д. (Ж. физ. химии, 1947, **21**, 1373). В. Кельцев

35284. **Определение строения циклических продуктов, получаемых при гидрировании экстрактов из каменных углей. Герардс, Ватерман** (Bestimmung der Konstitution ringreicher Produkte, erhalten durch Hydrierung von Steinkohlenextrakten. Gerards J. J. Th. M., Waterman H. I.), Brennstoff-Chemie, 1956, **37**, № 17-18, 267—268 (нем.)

Методы определения кол-ва ароматич. циклов $R_A$ и общего кол-ва циклов $R_T$ в нефтепродуктах по физ. константам, как коэфф. преломления, плотность, кинематич. вязкость, применены для изучения состава продуктов гидрирования экстрактов из каменных углей. Исследованы 14 экстрактов из жирных углей (С-88,9%; Н-5,0%), гидрированных с Ni-кизельгур-катализатором при 280—290° под давлением $H_2$ 200 *атм*. Приводятся константы этих продуктов и рассчитанные по ним кол-ва $R_A$ и $R$ и элементарный состав. При расчете введена поправка на неполноту насыщения ввиду трудности гидрирования высокомолекулярных ароматич. соединений. Доказана возможность применения графостатистич. методов к продуктам гидрирования каменных углей. Н. Гаврилов

35285. **О классификации углей. Барбу, Штефэнеску** (Despre clasificarea cărbunilor. Barbu I., Ştefănescu I.), Standardizarea, 1954, **6**, № 12, 6—15 (рум.)

Рассмотрен опубликованный в 1953 г. Экономической комиссией для Европы проект международной классификации углей (МКУ). Дано описание методик аналитич. определения показателей, предусмотренных МКУ; на основе сравнения принятой в Румынии классификации углей с проектом МКУ предложены соответствующие изменения в стандарте. Библ. 17 назв. См. РЖХим, 1957, 16571. Г. Маркус

35286. **Технические исследования Национального Совета по углю в Англии. Джонс** (Technical research in the National Coal Board. Jones W. Idris), J. Inst. Fuel., 1956, **29**, № 186, 289—293 (англ.)

Краткий перечень тематики научно-технич. исследований по углю (У) Национального Совета по углю. Основные работы ведут 3 управления — центральное инженерное, горнорудное и по изучению У. Привлекаются также ун-ты и научные ассоциации. Изучаются вопросы: разработки пластов, погрузки и транспорта У, крепления кровли, закладки выработанного пространства, открытия и контроля содержания метана, контроля запыленности, охраны труда и т. д. Проводятся также исследования по обогащению и сортировке У, коксованию, производству коксо-брикетов (КБ) со связкой и без нее; исследованию побочных продуктов коксования. Особо значительные работы проведены по произ-ву КБ. В Абермане работает з-д, выпускающий до 600 тыс. *т* КБ в год. Брикетирование при высоких т-рах снижает вдвое расход вяжущих в-в. Разрабатывается поточный процесс, состоящий из частичного удаления летучих, брикетирования и коксования КБ. Испытывается коксование брикетов нагреванием горячим песком. Изучается получение кокса из У с высоким содержанием летучих путем коксования в ретортах. У. Андрес

35287. **Химические лаборатории в газовой промышленности. Часть 2. Таунсенд** (Chemical laboratories in the gas industry. Part 2. Townsend L. G.), Gas. J. 1955, **284**, № 4826, 589—592 (англ.)

Продолжение обсуждения работы хим. лабораторий в английской газовой пром-сти. Рассматриваются вопросы проведения анализов углей и кокса, оборудования лабораторий, технич. информации и подготовки кадров для лабораторий. Приведена дискуссия по рассматриваемым вопросам. См. РЖХим, 1956, 55477. В. Кельцев

35288. **Исследование лигнитов. Караваев Н. М., Матвеева И. И.**, Тр. ВНИГИ (Всесоюзн. науч.-исслед. ин-т искусств. жидкого топлива и газа), 1954, № 6, 3—20

35289. **Проблема облагораживания бурых углей. Рамлер, Билькенрот** (Aufgaben der Braunkohlenveredlung. Rammler Erich, Bilkenroth Georg), Freiberger Forschungsh., 1956, **A**, № 48, 53—127, Diskuss. 142—154 (нем.)

Обзор современного состояния переработки бурых углей ГДР полукоксованием, высокотемпературным коксованием, газификацией под давлением, переработки солесодержащих углей, а также путей дальнейшего развития этих процессов. Библ. 23 назв. Н. Гаврилов

35290. **Термическое расщепление углей и сланцев. Прин** (Pyrolysis of coal and shale. Prien Charles H.), Industr. and Engng Chem., 1955, **47**, № 9, Part 2, 1911—1915 (англ.)

Приведен 8-ой годовой обзор важнейших работ по термич. расщеплению углей и сланцев за период с апреля 1954 г. по апрель 1955 г. Обзор дается по разделам: общие вопросы, механизм, кинетика, термохимия, исходное сырье и его свойства, коксование, полукоксование, печи и реторты и их оборудование, свойства кокса, анализы и испытание, сланцы и продукты их переработки. Библ. 66 назв. Т. Мухина

35291. **Самовозгорание углей. Кейн** (Spontaneous combustion. Cane L. F. D.), Publs 5th Mining and Metallurg. Congr. Australia and N. Z., 1953, **6**, 287—308 (англ.)

35292. **Окислительная деструкция керогена кукерсита. Сообщение II. Фомина А. С., Побуль Л. Я.**, Изв. АН ЭстССР, 1953, **2**, № 4, 551—562

Сообщение I см. РЖХим, 1955, 10310.

35293. **Торф как сырье для газификации, коксования и других процессов. Экман** (Turve raaka-aineena. Ekman E.), Valtion tekn. tutkimuslaitos, 1955, № 148, 20 s.; Tekn. aikakauslehti, 1955, **45**, № 11, 251—255 (фин.; рез. англ.)

**35294. Газгольдер геликоидальной формы на 225 000 $м^3$ коксогазового завода в южном секторе Парижа. Лемерсье, Кровиль** (Le gazomètre hélicoïdal de 225 000 $m^3$ de la cokerie de Paris-Sud. Lemercier A., Croville R.), Acier, 1955, **20**, № 4, 155—158 (франц.)

**35295. Подбор смачивающих агентов для углей. Чармбери, Митчелл** (Selection of wetting agents for coal. Chambury H. B., Mitchell D. R.), Mechanization, 1953, **17**, № 10, 111—113 (англ.)

**35296. Исследования особенностей сушки торфа при высоких температурах. Яворский И. А.,** Тр. Трансп.-энерг. ин-та, Зап.-Сиб. фил. АН СССР, 1956, № 6, 87—112

Для установления физ. сущности явлений, происходящих при высокотемпературной сушке торфа, проводили сушку в большом сушильном шкафу образцов низинных торфов весом 30—40 *кг* и влажностью 82—88%. В процессе сушки образец непрерывно взвешивался с точностью до 0,01 *г*. В торфе с нарушенной структурой (гидроторфе) связь влаги была иной, чем в естественном торфе. Величина начальной влажности и т-ра сушки оказывали существенное влияние на скорость сушки. В окислительной среде наблюдалось самовозгорание торфа. Найдена критериальная зависимость температурного напора от влажности, характеризующая качественно изменение скорости сушки в зависимости от влажности. У. Андрес

**35297. Влияние железных руд на коксующие свойства угля, его значение для углеподготовки и для получения железококса. Новое в области пластификации каменных углей. Баркинг, Эйман** (Die Beeinflussung der Verkokungseigenschaften von Kohle durch Eisenerze, ihre Bedeutung für die Kohlenaufbereitung und für die Eisenkoksherstellung. Neue Erkenntnisse über die Plastifikation von Steinkohle. Barking H., Eymann C.), Brennstoff-Chemie, 1956, **37**, № 9-10, 129—144 (нем.)

Изучено в лабор. и в опытно-промышленных условиях действие добавок железных руд на способность каменных углей (У) к коксообразованию. Исследовано также влияние предварительного окисления У воздухом при различных т-рах, действие борной к-ты и прогревания руды в токе азота. Исследования проводились наряду с обычным коксованием в тиглях также с помощью дилатометра Гофмана, метода Грэй-Кинга, пластометра Эхтерхофа, аппаратуры для сухой перегонки и других методов, включая рентгенографич. фотосъемки распределения минер. включений в коксе. Добавленная к У руда, содержащая $Fe_3O_4$, химически на него почти не действует, она является только наполнителем, повышает насыпной вес и ускоряет процесс коксования за счет увеличения теплопроводности. Высокобитуминозные У при добавке руды, содержащей $Fe_3O_4$, дают пригодный для доменных печей железококс. Существенным является хорошее перемешивание руды с У, что облегчается добавкой небольшого кол-ва нефти. Руды, содержащие $Fe_2O_3$, уже при незначительной добавке (от 1 до 3%) производят резкое снижение вспучивания У вследствие хим. и каталитич. действия; оказалось возможным использовать это свойство вместо предварительного окисления У. Механизм депластификации У с помощью $Fe_2O_3$ иной, чем при окислении воздухом, и состоит в каталитич. полимеризации и в поликонденсации выделившихся с поверхности угольных частиц битумов с образованием осмолившейся массы. От прибавки нефти специфич. влияние $Fe_2O_3$ несколько ослабляется. К ранее сделанному сообщению о получении 10 000 *т* железококса с 16—30% Fe приводятся данные о выжиге в Кливленде (США) 50 000 *т* железококса, содержащего до 35% Fe, а также о приготовлении 400 000 *т* железококса в СССР. Н. Гаврилов

**35298. Исследование выделения летучих веществ при коксовании. Бастик** (Etude du dégagement des matières volatilles pendant de cokéfaction. Bastick Marthe), Bull. Soc. chim. France., 1956, № 5, 814—818 (франц.)

Изучен процесс выделения летучих в-в ($V^г$) из двух вспучивающихся (ВУ) и невспучивающегося (НВУ) образцов углей с содержанием $V^г$ 26,8; 34,3 и 39,5%. С помощью дилатомера Арню определяли изменение объема углей при нагревании со скоростью 2 град/мин. При этом отмечались т-ры начала усадки, миним. объема и конца вспучивания. Для ВУ соответствующие т-ры имели значения: 380, 420—422 и 445—460°. Для НВУ соответственно 390 и 420°. Конечный объем образцов составлял 150, 140 и 80% от начального. Проведены также термогравиметрич. определения потери веса углей при нагревании до 1000° со скоростью 2 град/мин и результаты сопоставлены с дилатометрич. данными. Изучен состав и выход компонентов газа. Суммарная потеря Н, С и О из 100 *г* угля в периоды до усадки и во время усадки, вспучивания и при нагреве до 1000° составляла соответственно 4, 1,5 и 0,5 *г-атомов*. Кол-во выделяющегося Н зависело от температурных условий, а не от характера углей. Кол-во О, выделившегося в виде $CO_2$ из НВУ, было в 2 раза больше, чем из ВУ. Кол-во О, выделившегося в виде СО, малое в периоды усадки и вспучивания, возрастало при т-рах $> 500°$. Кол-во выделившегося С также зависело от содержания $V^г$, но различия сказывались меньше, чем для О. Превращение угля в кокс является результатом одновременно идущих процессов ароматизации и циклич. конденсации. Первая проявляется в выделении Н, не связанного с С и О, и не зависит от характера угля. Различие в поведении углей при коксовании определяется циклич. конденсацией, зависящей от содержания в углях $V^г$ и проявляющейся в выделении СО и смолы в критич. период упрочнения образовавшегося полукокса. Н. Гаврилов

**35299. Уменьшение спекания, вспучивания и уноса угля с помощью предварительной химической обработки. Биллингтон** (Reduction of the caking, swelling and smoke-producing properties of coal by chemical pre-treatment. Billington A. H.), Fuel, 1954, **33**, № 3, 295—301 (англ.)

Установлено, что в результате предварительной обработки угля $N_2O$, NO или $NO_2$ в течение нескольких часов при т-ре ниже т-ры разложения угля уменьшаются спекаемость, вспучиваемость и пылеобразование. При этом, наряду со значительным уменьшением содержания $H_2$, несколько понижается ( 5%) калорийность образца (одновременно наблюдается увеличение общего веса пробы). Обработка угля $NO_2$ не влияет на содержание С в мол. скелете угля. Установлено, что скорость р-ции угля с $NO_2$ имеет почти линейную зависимость от конц-ии $NO_2$ и размера частиц, резко снижаясь при увеличении диаметра частиц $> 3{,}17$ *мм*. Метод предварительной обработки угля окислами азота может быть применен при приготовлении угольных брикетов и активированного угля, для уменьшения уноса порошкообразного угля. В. Ривкина

**35300. Теплоты реакции при коксовании, выведенные на основании наблюдений за температурой в коксовой печи. Миллард** (Heats of reaction during carbonization as deduced from temperature surveys of a coke oven. Millard D. J.), Nature, 1954, **174**, № 4441, 1099—1100 (англ.)

В опытной коксовой печи наблюдали за коксова-

нием трех английских углей, причем измерялась т-ра в различных точках печи, а термич. свойства углей определяли лабор. путем. Найдено, что теплопроводность углей резко возрастала с повышением т-ры, тогда как теплоемкость и плотность в ходе процесса коксования изменялись лишь на 10%. Параллельно измерениям т-ры в коксовом пироге для тех же точек вычислялась теоретич. т-ра по методу Либмана. Во всех случаях установлено, что вычисленные т-ры сначала были ниже, а потом выше т-р, наблюдаемых экспериментально, причем перемена происходила при т-ре ~ 740°. Это заставило предположить, что при т-ре < 700° процесс коксования протекает эндотермически, а выше этой т-ры — экзотермически. Вычислялось поглощение (выделение) тепла в процессе коксования при скорости нагрева 3° в 1 мин. Наблюдалось поглощение тепла между т-рами 150—700° всеми тремя углями, а > 700° выделение тепла, причем р-ния оставалась экзотермич. и при т-ре > 900°. Численное выражение поглощения тепла разными углями при данной скорости нагрева составило 320, 170 и 780 *кал/г*. Между 700—800° эти угли выделяли сотни *кал/г*. Можно считать, что при 900° т-ра в центре коксовой печи на 50° выше, чем у стенок. А. Кузьмина

**35301. Исследование распределения серы при коксовании углей. Фунасака, Кадзияма, Тамаи** (石炭中の硫黄の乾溜時における挙動について. 舟阪渡, 梶山茂, 玉井勢二), コールタール, Кору тару, Coal Tar, 1954, **6**, № 4, 2—6 (япон.)

**35302. Ускоренный процесс непрерывной перегонки угля в газовых ретортах. 3. Перспективы развития процесса. Никлин, Редман** (Accelerated continuous carbonisation by «Rochdale» process. (3). Looking forward and weighing prospects. Nicklin T., Redman M.), Gas World, 1954, **139**, № 3633, 924—927 (англ.)

Сообщение 2 см. РЖХим, 1956, 36931. И. Р.

**35303. Обезвоживание каменноугольной смолы путем нагревания под давлением. Карасава** (加壓加熱に依るコールタールの脱水に就て. 唐澤保雄), コールタール, Кору тару, J. Japan Tar Ind. Assoc., 1953, **5**, № 2, 12—13 (япон.)

**35304. Методы обезвоживания сырой смолы. Калиновский, Вишневский** (Metody odwadniania smoły surowej. Kalinowski B., Wiszniowski K.), Przem. chem., 1956, **12**, № 4, 199—203 (польск.)

Критический обзор различных методов обезвоживания каменноугольной смолы. Библ. 7 назв. Л. Песин

**35305. Обеспечение постоянных условий коксования. Кабеле** (Zajišťování stálých podmínek koksování. Kabele Karel), Hutník (Praha), 1955, **5**, № 3, 76—79 (чеш.)

**35306. Пластические свойства угля и их определение. I. Метод истечения газа. Йосида** (石炭の軟化熔融性とその測定法. 第1報. 通氣抵抗法について. 吉田雄次), 工業化學雑誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1953, **56**, № 10, 781—783 (япон.)

Измерялось давление газа ($N_2$), соответствующее т-ре, при которой происходит спекание порошка угля и течение газа через столб угля затрудняется вследствие пластич. агломерации частиц. Дана ф-ла изменения давления газа в зависимости от продолжительности нагрева (или т-ры), проверенная экспериментально. Chem. Abstrs, 1954, **48**, 13197. K. I.

**35307. Установка для выделения пиридиновых оснований. Ясунага, Хоригути, Манабэ, Охара** (ピリジン塩基回收の二, 三の装置に就いて. 安永和民, 堀口彰, 眞鍋恒忠, 小原勝), コールタール, Кору тару, Coal Tar, 1954, **6**, № 6, 6—11 (япон.)

**35308. Изомерные монометилнафталины. Часть VII. Исследование выделения сырой фракции изомерных монометилнафталинов на полузаводской установке. Щепаник** (Izomeryczne monometylonaftaleny. VII. Badania nad wydzielaniem surowej frakcji izomerycznych monometylonaftalenów na aparaturze technicznej. Szczepanik R.), Przem. Chem., 1954, **10**, № 1, 46—55 (польск.)

Часть VI см. РЖХим, 1957, 9224.

**35309. Каменноугольная смола — как добавка, улучшающая сцепляемость жидких битумов с минеральными агрегатами. Темме** (Steinkohlenteer als haftverbessernder Zusatz zum Verschittbitumen. Temme Th.), Bitum., Teere, Asph., Peche und verw. Stoffe, 1955, **6**, № 2, 50—52 (нем.)

**35310. Стандартизация продуктов коксохимической промышленности. Вишневский** (Przegląd normalizacji produktow weglopochodnych. Wiszniowski K.), Przem. Chem., 1954, **10**, № 12, 610—611 (польск.)

Рассмотрены вопросы стандартизации продуктов коксохимич. пром-сти в Польше. Т. Амбруш

**35311. Дискуссия по статье Козина «Влияние режима работы коксовых печей на выходы химических продуктов». Кабеле. Ответ Козина** (Diskuse k článku Ing. A. Koziny «Vliv provozu koksových pecí na výtěžky chemických zplodin». Kabele Karel, s autorovou odpovědí), Hutnicré listy, 1955, **10**, № 6, 352—354 (чеш.)

Обсуждаются отдельные технич. вопросы влияния режима работы коксовых печей на выходы хим. продуктов (бензола, смолы). См. РЖХим, 1956, 23295. К. З.

**35312. Процессы графитизации коксов и саж. Остин, Хедден** (Graphitization processes in cokes and carbon blacks. Austin A. E., Hedden W. A.), Industr. and Engng Chem., 1954, **46**, № 7, 1520—1524 (англ.)

**35313. Исследование продуктов полукоксования будаговских сапропелитов на укрупненных установках. Ларина В. А., Калабина А. В., Тимофеева Е. А. и др.**, Изв. физ.-хим. науч.-исслед. ин-та (Иркут. ун-т), 1953, вып. 1—2, 39—53

**35314. О стабильности дизельного топлива из смолы полукоксования прибалтийских сланцев. Семенов С. С., Гуревич Б. Е.**, Тр. Всес. н.-и. ин-та по переработке сланцев, 1954, вып. 2, 102—105

**35315. Исследование продуктов полукоксования черемховских углей в шахтных печах с внутренним обогревом. Ларина В. А., Баранский А. Д., Никулина С. Е., Лапан А. П., Чинарева В. А., Голублева А. И., Паламарь А. М.**, Изв. физ.-хим. науч.-иcлед. ин-та (Иркут. ун-т), 1953, **1**, вып. 1—2, 79—80

**35316. Выделение азулена и 2-метилазулена из буроугольной смолы. Ланда, Ромовачек, Ромовачкова** (Isolace azulenu a 2-methylazulenu z hnědouhelného dehtu. Předběžné sdělení. Landa S., Romováček J., Romováčková H.), Chem. listy, 1954, **48**, № 6, 917 (чеш.)

**35317. Полукоксование мелкозернистого сланца в кипящем слое. Чернышев А. Б., Руспиновская Н. Н.** В сб.: Горючие сланцы. Химия и технология, вып. 2, Таллин, Эст. гос. изд-во, 1956, 27—32

Проведены опыты полукоксования сланцевой мелочи (0,5—2 *мм*) в кипящем слое на лабор. установке. Печь для полукоксования представляла собой стальную трубку диам. 32 *мм* и длиной 400 *мм*; кипение частиц сланца создавалось предварительно нагретым циркуляционным полукоксовым газом или азотом. Выход смолы для эстонского сланца составил 71—73, для сланца месторождения Общий Сырт 78—86% от выхода смолы в алюминиевой реторте. Сделан вывод о высокой интенсивности процесса; расчет показывает, что производительность аппарата диам. 3 *м* с высо-

той слоя топлива в 1 *м* может составить 600 *т* сланца в сутки. В. Кельцев

**35318. Характеристика газа сланцевых шахтных генераторов. Кылль А. Т., Степанов И. И.** В сб.: Горючие сланцы. Химия и технология, вып. 2, Таллин, Эст. гос. изд-во, 1956, 117—123

Приведены составы газов, получаемых из сланцев в шахтных генераторах, в ретортах Дидье и в туннельных печах. На основании рассмотрения температурных зон в шахтном генераторе и составов получаемого газа сделаны выводы о роли этих зон в процессе образования компонентов газа; компоненты $C_3$ и $C_4$ образуются преимущественно в верхней полукоксовой зоне; процесс газификации сланца мало отражается на общей теплотворности газа. В. Кельцев

**35319. Извлечение фенолов из средней фракции сланцевого дегтя и их использование для синтеза маслорастворимых фенолформальдегидных смол. Риккен В. А.** В сб.: Горючие сланцы. Химия и технология, № 2. Таллин, Эст. гос. изд-во, 1956, 203—212

Лабораторными опытами установлено, что извлечение фенолов (Ф) из средней фракции дегтя (Д) с уд. вес. 0,995 достигается обработкой водн. 15—20%-ным р-ром щелочи при 65—85° с последующим отстаиванием при т-ре ⩾ 65°. С увеличением конц-ии щелочи увеличивается степень извлечения Ф, однако одновременно повышается степень загрязненности фенолятов нейтр. маслами и время отстаивания фенолятов от Д. Степень извлечения из Д соединений, содержащих ОН-группы, составляет 75%. На основании испытания пленок фенолформальдегидных смол, изготовленных из Ф, рекомендуются меры для повышения качества смол и их атмосфероустойчивости. Н. Кельцев

**35320. О сжигании коксовых остатков сланца. Ууэсоо** (Põlevkivi koksiliste jääkide põletamisest. Uuesoo R.), ENSV teaduste Akad. toimetised. Tehn. ja füüs-matem. teaduste seer., Изв. АН ЭстССР, сер. техн. и физ.-матем. н., 1956, **5**, № 1, 69—81 (эст.; рез. русс., англ.)

Исследовался процесс сжигания многозольных сланцевых коксовых остатков, имеющих $Q_н^с = 800—1500$ *ккал/кг*, в топке с кипящим слоем. Уд. тепловая нагрузка, достигнутая в топке 800—1200 *ккал/м² час*, оптим. скорость воздушного дутья на свободное сечение топки 0,2—0,6 *м/сек* в зависимости от величины кусков топлива (до 6 *мм*); при больших скоростях процесс становится аэрофонтанным, увеличиваются механич. потери в топке. Содержание карбонатов минер. части топлива оказывает сильное влияние на состав продуктов горения и т-ру горения; продукты горения отличаются высоким содержанием $CO_2$, зависящим от степени разложения карбонатов. Даны зависимости теоретич. состава продуктов горения и т-ры горения при полном их сгорании от коэфф. избытка воздуха и степени разложения карбонатов. Н. Кельцев

**35321. Газификация углей. Розендаль** (Die Vergasung von Kohlen — ein zusammenfassender Überblick. Rosendahl Fritz), Bergakademie, 1955, **7**, № 2, 49—57 (нем.)

Обзор. Библ. 10 назв. Г. С.

**35322. Высокопроизводительная газификация низкокачественного угля. Вайнлих** (Vysokovýkonné zplyňování méněhodnotného hnědého uhlí při zvýšené vrstvě struskového lože. Vajnlich J.), Paliva, 1956, **36**, № 6, 199—203 (чешск.; рез. русс., нем.)

Для газификации низкосортных углей сконструирован газогенератор с диаметром шахты 3 *м*, с 4 рукавами для подачи топлива, центральным газоотводом; шахта увеличенной высоты, позволяющая вести процесс с повышенной толщиной шлаковой подушки. Проведены опыты по газификации на нем северочешских бурых углей с теплотворностью 2600—2900 *ккал/кг*; производительность газогенератора достигает 70 *т* в сутки. К. п. д. газификации 55%, хим. к. п. д. ~ 80%. Даны показатели процесса и тепловой баланс. Показана экономич. эффективность процесса, несмотря на примененную 2-ступенчатую электростатич. очистку газа от смолы и масел. Н. Кельцев

**35323. Низкотемпературное окисление угля. Льюис, Гиллиленд, Пакстон** (Low-temperature oxidation of carbon. Lewis W. K., Gilliland E. R., Paxton R. R.), Industr. and Engng Chem., 1954, **46**, № 6, 1327—1331 (англ.)

Показано, что первичными продуктами низкотемпературного окисления угля являются CO и $CO_2$. Вторичные р-ции (окисление CO остаточным $O_2$ или восстановление $CO_2$ горячим углем) могут происходить только в перегретых зонах, каких не может быть во взвешенном слое. Тип угля и т-ра в интервале 165 и 530° не влияют на соотношение CO и $CO_2$ в отходящем газе. Отношение $CO : (CO + CO_2)$ в среднем составляет 0,24 и возрастает при уменьшении парц. давления $O_2$ ниже 0,2 *ат*; скорость газификации пропорциональна парц. давлению $O_2$. В. Ривкина

**35324. Газификация твердых топлив для целей химического синтеза. Стшельчик** (Zgazowywanie paliw stałych dla potrzeb syntezy chemicznej. Strzelczyk Józef), Chemik, 1954, **7**, № 12, 331—334 (польск.)

Краткое рассмотрение и сравнительная оценка способов произ-ва синтез-газов в ПНР и других странах. К. З.

**35325. Скорость реакции двуокиси углерода с углеродом в глубоколежащих слоях топлива. Тринг, Прейс** (Rate of carbon dioxide-carbon reactions in deep fuel be... Thring M. W., Price P. H.), Iron and Coal Trades Rev., 1954, **169**, № 4504, 347—349 (англ.)

**35326. О получении газа в газогенераторах с вращающейся колосниковой решеткой. Вани** (Einiges über die Gaserzeugung im Drehrostgenerator. Wanie W.), Ziegelindustrie, 1955, **8**, № 18, 663—666 (нем.)

Описаны р-ции газогенераторного процесса и условия правильного проведения его. Даны рекомендации по процессу газификации и хранения буроугольного полукокса. При увеличении содержания мелочи с 0 до 30% производительность газогенератора (Г) диам. 1,6 *м* упала с 12 *т* до 8 *т* в сутки. Длительное хранение топлива приводит к увеличению в нем мелочи. Производительность Г на единицу сечения при газификации буроугольных брикетов и полукокса, каменноугольного кокса и антрацита составляет по практическим данным соответственно 150, 170, 135 и 105 *кг/м²/час*. Выход газа в *м³/кг* и низшая теплотворность его в *ккал/нм³* составляют для этих видов топлива: 2,34 и 1600, 3,12 и 1300, 4,37 и 1200, 4,50 и 1300. Приводятся данные по розжигу и эксплуатации Г с вращающейся колосниковой решеткой, по снятию баланса, расчету производительности и к. п. д. Обращено внимание на недопустимость увеличения давления дутья при падении давления на выходе из-за образования шлаковой корки. Такое мероприятие ускоряет шлакование и приводит к серьезным неполадкам в работе. Т. Мухина

**35327. Направление развития процессов газификации. Симомура** (ガス化の趨勢. 下村明), 燃料協會誌 Нэнрё кёкайси, J. Fuel Soc. Japan, 1956, **35**, № 352, 446—449 (япон.; рез. англ.)

Описана история развития процессов газификации (Г) углей от самого старого з-да Монд до современных процессов Г — процесса Лурги при высоком давлении, Г во взвешенном состоянии и некоторых совре-

менных процессов Г нефтяного сырья. В условиях Японии наиболее целесообразно использовать процесс Лурги для произ-ва городского газа и процесс Г во взвешенном состоянии для произ-ва синтез-газа.
Н. Лапидес

35328. **Исследование процесса газификации пылевидного торфяного полукокса в потоке на воздушном дутье.** Дерман Б. М., Круковский В. К., Тр. Ин-та горючих ископаемых АН СССР, 1955, 5, 108—114

Приведены результаты газификации торфяного полукокса с помолом 0—0,5 *мм* на лабораторном газогенераторе диам. 50 *мм* и длиною 800 *мм*. Установлено, что потребление кислорода заканчивается на участке длиной 150—200 *мм*. Самой медленной стадией в общем процессе газификации является восстановление $CO_2$. Наиболее интенсивно восстановление $CO_2$ происходит в конце кислородной и в начальном участке восстановительной зоны, имеющем длину 100 *мм*. В конце этого участка содержание CO в газе достигает 15—18%. Процесс газообразования происходит неравномерно по сечению аппарата. В случае тенгенциального ввода пыле-воздушной смеси конц-ии CO и $H_2$ у стенок значительно выше, чем в центре; конц-ия $CO_2$ изменяется в обратном направлении. При прямоструйном вводе пыле-воздушной смеси изменение конц-ий $CO_2$, CO и $H_2$ по сечению выражено менее резко. Повышение т-ры до 1400—1500° не привело к получению газа удовлетворительного состава вследствие малого времени пребывания топлива в зоне высоких т-р.
Н. Кельцев

35329. **Производство городского газа из неспекающихся углей.** Розендаль (Gewinnung eines geeigneten Stadtgases ans nicht backenden Kohlen. Rosendahl Fritz), Chem. Rundschau, 1954, 7, № 7, 111—112 (нем.)

35330. **Газогенератор большой производительности для получения очищенного газа из жирного угля.** Эрте (Nouveaux gazogènes à grande puissance alimentés en charbons gras pour la production de gaz épuré. Heurtey Paul), Bull. Soc. ingrs civils France, 1955, № 10, 183—187 (франц.)

Описан газогенератор производительностью 30—100 *т* в сутки, предназначенный для газификации угля Лотарингии, содержащего ~38% летучих.
С. Гордон

35331. **Высокоустойчивый процесс газификации бурых углей применительно для сельских электростанций.** Скалов Г. Ф., Тр. Н.-и. ин-та механиз. и электрифик. с. х. Казахск. фил. ВАСХНИЛ, 1955, 1, 119—131

35332. **Реакционная способность угля при подземной газификации.** Дзюнниковский (Reaktywność węgla w podziemnym zgazowaniu. Dziunikowski Kazimierz), Przegl. górniczy, 1954, 10, № 11, 379—381 (польск.)

Рассмотрены факторы, определяющие ход р-ций углерода с $CO_2$, $H_2O$ и $O_2$ при подземной газификации.
Z. Grabowski

35333. **Топливные смеси газов для бытового и промышленного потребления.**— (Blended fuel gas mixtures for home and industrial use in Victoria.—), Chem. Engng and Mining Rev., 1956, 48, № 6, 185—188 (англ.)

Непосредственное использование каменноугольных газов (Г) и газов нефтепереработки (ГН) для бытовых и промышленных целей требует переделки горелок. Сообщается об опыте составления газовой смеси, соответствующей стандарту на городской Г, на газовом з-де в Мельбурне. ГН, удовлетворяющий условиям (на $м^3$) теплотворность 10 680—16 020 *ккал*, влага < 176 *мг* зимой и < 305 *мг* летом, $H_2S$ < 4,4 *мг*; $O_2$ < 0,5%, после промывания смесью р-ров диэтиленгликоля и моноэтаноламина подается под давл. 2,8 *ат* по газопроводу диам. 305 *мм*, длиной 13,2 *км* к газовому з-ду. Здесь ГН смешивается с водяным Г для получения смеси с калорийностью 4450 *ккал/м*$^3$. Эта смесь дополняется буроугольным Г, очищается и высушивается и доводится до стандарта добавкой ГН и поступает к потребителю. Смешение и контроль за составом Г, калорийностью и давлением осуществляется автоматически. Приведена таблица свойств горючих Г.
У. Андрес

35334. **О принципах сжигания низкосортных топлив.** Толубинский В. И., Сб. тр. Ин-та теплоэнергетики АН УССР, 1955 г., № 11, 18—27

35335. **Реакция искусственного графита с двуокисью углерода. Реакция стержней из искусственного графита с двуокисью углерода при температурах 900—1300°.** Питерсен, Райт (Reaction of artificial graphite with cadbon dioxide. Reaction of artificial graphite rods with carbon dioxide from 900° to 1300°C. Petersen E. E., Wright C. C.), Industr. and Engng Chem., 1955, 47, № 8, 1624—1629 (англ.)

35336. **Увеличение площади поверхности стержней из искусственного графита при реакции с двуокисью углерода в условиях температур 900—1300°.** Питерсен, Уокер, Райт (Surface area development within artificial graphite rods reacted with carbon dioxide from 900° to 1300° C. Peterson E. E., Walker T. I., Jr, Wright C. C.), Industr. and Engng Chem., 1955, 47, № 8, 1629—1630 (англ.)

35337. **Сравнение двух типов мокрой очистки газа.** Тобер, Морле (Parallèle entre deux types d'épuration du gaz par voie liquide. Taubert L., Morlet J.), Chimie et industrie, 1954, 71, № 2, 273—276 (франц.)

Сравниваются абсорбционно-десорбционные и окислительно-восстановительные способы очистки каменноугольного газа от $H_2S$, с учетом побочных р-ций, вызываемых наличием примесей.
Г. Рабинович

35338. **Современные установки для химической очистки газов коксовых печей угольного бассейна Севера и Па-де-Кале (Франция).** Малерб (Les nouvelles installations d'épuration chimique du gaz dans les cokeries du bassin houiller du Nord et du Pas-de-Calais. Malherbe Marcel M.), J. usines gaz, 1954, 78, № 10, 370—374 (франц.)

35339. **Сухая очистка газа от сероводорода при помощи очистных масс.** Констанецкая (Suche oczyszczanie gazu od siarkowodoru za pomocą mas ozyszczących. Kostanecka I.), Gaz, woda, techn. sanit., 1954, 28, № 11, 343—347 (польск.)

Описание факторов, влияющих на сухую сероочистку. Сравнение разных типов реакторов. Библ. 6 назв.
Т. Амбруш

35340. **Сжигание генераторного газа.** Броул (Spalování generátorového plynu. Broul Julius), Sklář a keramik, 1956, 6, № 1, 4—6 (чеш.)

Практические указания и примеры расчета процесса горения генераторного газа.
К. З.

35341. **Использование солесодержащих углей.** Бойе (Die Verwendung von Salzkohle. Boie Werner), Wiss. Z. Techn. Hochschule Dresden, 1954/1955, 4, № 6, 983—986 (нем.)

Запасы солесодержащих углей (СУ) средне-германского угольного бассейна составляют 1,1 · 10⁹ *т*. Высокое содержание смолы делает их пригодными для полукоксования, но соль остается в полукоксе, сжигание которого, как и угля, затруднено плохой воспламеняемостью и образованием отложений на поверхностях нагрева котлов. Сжигание СУ в пылевидном состоянии облегчается добавкой глины, но при этом удваивается содержание в дымовых газах $SO_2$. Хорошо удается сжигание СУ в смеси с нормальными бурыми углями с высоким содержанием глинозема в золе. На з-дах Лейна

с 1938 г. работало 16 котлов на пылевидных СУ, применялся также уголь, размолотый в смеси с глиной. Опыты сжигания СУ в топках с жидким шлакоудалением не дали положительных результатов. Н. Гаврилов

**35342. Скорость горения углистых сланцев. Хеллинкс** (Combustion rate of coal shale. Hellinckx L. G.), Chem. Engng Sci., 1954, **3**, № 5, 201—208 (англ.; рез. франц.)

**35343. Микрометод определения азота в углях по Кьельдалю. Дермель, Штраух** (Eine Mikromethode zur Bestimmung von Stickstoff in Kohlen nach Kjeldahl. Dermelj M., Strauch L.), Bull. scient. Conseil akad. RPEY, 1956, **3**, № 1, 6—7 (нем.)

Описан микрометод определения азота в углях по Кьельдалю. Навеску 5—100 *мг* воздушно-сухого угля, проходящего через сито 100 *отв/см*, добавляют в колбу к 1 *г* катализатора, состоящего из 186 *г* $K_2SO_4$, 4 *г* $HgSO_4$ и 0,8 *г* Se. После добавки 2 *мл* конц. $H_2SO_4$ (1,84) реакционную смесь кипятят 4—10 мин. до полного растворения и еще 20—30 мин. до перевода N-соединения в сульфат аммония. После охлаждения добавляют 50—100 *мл* дистилл. воды и колбу присоединяют к дистилляционной установке. Через воронку вводят 10 *мл* р-ра 360 *г* NaOH в 1 *л* воды и отгоняют $NH_3$ с паром в приемник, куда влито 20 *мл* воды, 5 *мл* насыщ. р-ра $H_3BO_3$ и 5 капель смеси индикаторов (12 *мг* метилового красного и 8 *мг* метилового голубого в 50 *мг* 96%-ного сп.). Дистилляцию продолжают 12 мин. и отгон титруют 0,02 н. $H_2SO_4$ до красной окраски. Содержание N вычисляют обычным методом. Наличие в катализаторе Se не обязательно. Н. Кельцев

**35344. Метод определения содержания летучих веществ в каменноугольном коксе. Ланге** (Beschreibung einer Arbeitsweise zur Ermittlung der Flüchtigen Bestandteile im Steinkohlen-Hochtemperaturkoks. Lange Gisela), Brennstoff-Chemie, 1956, **37**, № 7-8, 106—108 (нем.)

Разработан метод определения небольших кол-в летучих в-в в коксах (К). Навеска (20 *г*) измельченного высушенного К нагревается в кварцевой трубке в электрич. печи при т-ре 875°, в течение 60 мин. при непрерывной продувке аргоном для предотвращения окисления К. Выделяющиеся пары и газы вместе с потоком аргона проходят через систему поглотителей; для контроля определяется убыль веса К. Показана хорошая воспроизводимость результатов опытов. Найдено, что содержание летучих в-в при мокром тушении К вдвое больше, чем при сухом тушении; различаются они и по составу. В. Кельцев

**35345. К вопросу о методах определения степени окисленности углей. Харитонов Г. В.**, Тр. Ин-та химии (Киргиз. фил. АН СССР), 1953, № 5, 129—140

**35346. Отбор проб и определение влажности кокса. Кеннавей, Хоскин, Станси, Уорд, Хантер, Иллингуэрт** (The sampling and determination of moisture of coke. Kennaway T., Hoskin W. A. P., Stancey G. R. H., Ward S., Hunter G. A., Illingworth F. K.), Gas World, 1954, **140**, № 3646, Coking Sec. 13—14, 25 (англ.)

**35347. Лабораторный метод быстрого определения летучих в угле. Ласло** (Gyors illómeghatározási módszer bevezetése szeneink laboratóriumi vizsgálatánál. László Pál), Magyar energiagazd., 1953, **6**, № 12, 353—359, 1954, **7**, № 1, 11—16 (венг.)

Сопоставлены различные способы определения летучих в угле. Применяемое в ВНР коксование на газовой горелке в металл. тигле (Венгерский стандарт MOSz 700) дает пониженные результаты. Опыты коксования шести различных образцов венгерских углей и определение в них золы при т-рах от 650° до 850° показывают, что повышение т-ры сопровождается увеличением (на 3—6,1%) определяемого выхода летучих и понижением (на 0,3—1,0%) определяемого кол-ва золы. Определение нелетучего углерода как разности между содержанием золы и кокса ошибочно, если коксование производилось при т-ре выше т-ры определения золы. Рекомендуется определение летучих проводить при т-ре определения золы (775°), подвергая образцы угля коксованию в течение 7 мин. в фарфоровом тигле с пришлифованной крышкой в электропечи, снабженной терморегулятором. Эта методика предлагается в качестве основы для международного стандарта. Библ. 24 назв. Г. Влэдуц

**35348. Ошибки термометра и субъективные ошибки при лабораторной фракционной разгонке. Ямамото, Гото** (分留試験用温度計及び個人誤差に就いて. 山本明正, 後藤和司), コールタール, Кору тару, Coal Tar., 1954, 6, № 6, 12—20 (япон.)

Статистические исследования колебаний в показаниях при разгонке каменноугольной смолы. Chem. Adstrs., 1954, **48**, 14162. T. Amemiya

---

**35349 К. Справочник коксохимика. Том II, выпуск 3.** Ред. **Козловский** (Poradnik koksochemikat. 2, z. 3. Praca zbioriwa pod red. Kozłowskiego T. Państwowe Wydawnictwa Techniczne, Stalinogród, 1953, s. 122, rys. 11, tabl. 11, 8 zł., 10 gr.) (польск.)

**35350 К. Основы коксования. Руководство для низших и средних технических школ, пособие для заводских учебных курсов мастеров коксовых цехов. Козина, Пиша** (Základy koksårenstvi. Příručka pro nižší a stř. techn. kádry, pomúcka pro záv. školeni kursy koksmistrů, zlepšovatelu atp. Kozina Antonín, Píša Miroslav, Praha, SNTL, 1954, 247, 1 s. il., 19.20 Kčs.) (чеш.)

---

**35351 П. Способ уплотнения взвеси при помощи центробежного устройства. Дриссен** (Verfahren zum Eindicken von Trüben durch Schleuderwirkung. Driessen Maximiliaan Gustaaf) [Der Niederländische Staat]. Пат. ФРГ 942201, 26.04.56

Для уплотнения взвеси, в особенности тяжелых взвесей (В), применяющихся при отделении угля от породы, рекомендуется применять циклон с определенными размерами выходных отверстий для обеих получаемых составных частей и (или) при этом вести подачи В под давлением, регулируемым таким образом, чтобы из циклона выходили тяжелая В с необходимым для дальнейшего применения уд. весом, и возможно осветленная вода. При разделении в циклоне возможно одновременное применение флотационных методов. В качестве примера приводится углемойка с применением лёссовой В с уд. в. 1,5, работающая по гравитационному мокрому способу с производительностью 100 *т* угля в час. Кол-во промывной воды для обогащения составляет 75 *м³/час*. Для уплотнения промывных вод до конц-ии В необходимы два параллельно работающих циклона диаметром у основания конуса 50 *см*; выходное отверстие в центре широкого основания конуса для отвода легкой фракции жидкости должно быть размером 45 *мм*, а давление подачи 2 *атм*. При пропуске легкой фракции через вторую пару циклонов удается регенерировать до 80% начального кол-ва В. Н. Гаврилов

**35352 П. Устройства на коксовых установках для выделения смолы и ее хранения. Шнейдер** (Einrichtung bei Kokereianlagen zum Scheiden des Teers und zu seinem Speichern und Verladen. Schneider Theodor) [Fa. Carl. Still]. Пат. ФРГ 917388, 2.09.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 18, 4247 (нем.)]

Смолоотделители и смолосборники обогревают выделяющимся в первых водн. конденсатом с т-рой ~ 80°, применив циркуляцию конденсата через приемники из печей и сборные резервуары. Н. Гаврилов

**35353 П. Непрерывный способ получения бензола высокой чистоты. Килинг, Гловацкий** (Verfahren zur kontinuierlichen Gewinnung von Benzol hohen Reinheitsgrades. Keeling William O., Glowacki William L.) [Koppers Co., Inc.]. Пат. ФРГ 931464, 8.08.55

Предложен способ непрерывного получения бензола (**I**) высокой чистоты путем вымораживания его, отделения кристаллов и рециркуляции маточного р-ра (МР) в кристаллизатор вместе со свежей партией исходного сырья. Рекомендуется от МР до смешения со свежим сырьем непрерывно отделять некоторую часть (величина ее зависит от заранее заданной т-ры плавления очищ. I), подвергать дробной перегонке от примесей, снижающих чистоту I, и возвращать в общий поток. Отцентрифугованные кристаллы I подвергают плавке в котле с двойной рубашкой, перед поступлением на плавку кристаллы промывают в центрифуге чистым жидким I. В тех случаях, когда исходное сырье столь загрязнено, что рециркуляция МР не позволяет получать I желательной чистоты, весь МР направляют на дробную перегонку. Приведена схема установки.

Я. Кантор

**35354 П. Обработка фенолов** (Treating tar acids) [Pittsburgh Consolidation Coal Co.]. Австрал. пат. 166527, 26.01.56

Предложен способ обработки фенолов, кипящих $> 230°$, контактированием их в паровой фазе при т-ре 370—450° с алюмосиликатным катализатором, покрытым углеродом; кол-во углерода на катализаторе должно быть $\geqslant 5$ вес.%.

В. Кельцев

**35355 П. Усовершенствование передачи газа в сети. (Для изготовления счетчиков и инвентаря для газовых заводов)** (Perfectionnements dans le conditionnement du gaz distribué dans les réseaux) [Cie pour la Fabrication des Compteurs et Matériel d'Usines A gaz]. Франц. пат. 1103103, 31.10.55 [J. usines gaz, 1956, **80**, № 3, 125 (франц.)]

В газовых сетях распределения замена сырого каменноугольного газа сухим, не содержащим бензола, приводит к неприятностям, напр. разрушаются каучуковые соединения, газ увлекает пыль окиси Fe. Для устранения этого в газ часто впрыскивают бензол, тяжелое масло и прибавляют для одорирования меркаптан. Компания, производящая счетчики, использует растворимость масла и меркаптана в бензоле для совмещения трех операций в одной. Масло, входящее в смесь лишь в небольшом кол-ве и остающееся жидким только при обыкновенной т-ре, находится в данных условиях в тонкораспыленном состоянии. Р-р в бензоле, содержащийся в резервуаре на постоянном уровне, поступает в пульверизатор. Регулирующий кран, управляемый расходомером, обеспечивает пропорциональность подачи газа и распыляемой жидкости.

Г. Марголина

**35356 П. Обработка спекающихся углеродистых твердых материалов. Финни** (Treatment of agglomerative carbonaceous solids. Phinney John A.) [Pittsburgh Consolidation Coal Co.]. Пат. США 2709675, 31.05.55

Метод перегонки спекающихся твердых частиц, содержащих углеводороды, заключается в применении циркуляции потока газа через компактную массу мелких частиц в псевдоожиженном состоянии. Частицы нагреваются до т-ры, обеспечивающей процесс перегонки. Внутрь компактной массы, над точкой введения первого газового потока, вводится второй поток газа со взвешенными частицами со скоростью, обеспечивающей высокую турбулентность его. Т-ра второго газового потока поддерживается ниже т-ры спекания частиц, пока не будет достигнута точка ввода потока в компактную массу. Продукты перегонки выделяют обычным способом.

У. Андрес

**35357 П. Способ газификации топлив. Флеш, Винклер** (Verfahren zun Vergasen von Brennstoffen. Flesch Wilhelm, Winkler Fritz) [Badische Anilin-& Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 902665, 25.01.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 23, 5461 (нем.)]

Способ газификации мелкозернистого, крупнозернистого или кускового топлива, отличающийся тем, что $O_2$-содержащий газифицирующий агент, продуваемый через слой топлива сверху вниз, вводится под давл. $> 0{,}5$ *ати*. См. РЖХим, 1956, 37006.

В. Кельцев

**35358 П. Способ газификации измельченного или пылевидного топлива** (Process for the gasification of comminuted or fine-graines fuels) [Demag A.-G.]. Англ. пат. 719211, 1.12.54

Предложен способ газификации измельченного или пылевидного топлива, по которому дутьевой газ подается через слой топлива, сверху вниз с перерывами; во время этих перерывов слой топлива приводится в псевдоожиженное состояние направленным вверх потоком газа, для того чтобы обеспечить в это время опускание шлака на дно газогенератора (Г). Для приведения слоя топлива в псевдоожиженное состояние может использоваться инертный газ (азот, продукты горения) или (частично или полностью) тот же дутьевой газ; в последнем случае требуется (для безопасности) продувка Г инертным газом до и после стадии псевдоожижения слоя. Загрузка Г свежим топливом может производиться во время стадии псевдоожижения; уносимая при этом из Г мелкая пыль после отделения ее от газа, снова подается в Г с дутьевым газом в период газификации. В период газификации вместе с пылевидным топливом в Г может вводиться жидкое или газообразное топливо.

В. Кельцев

**35359 П. Способ обеспыливания газа и возврата топливной пыли при газификации мелкозернистых топлив в газогенераторе. Зеннер, Мидбродт** (Verfahren und Gaserzeuger zur Entsaubung von Gas und Wiedergewinnung des Brennstaubes beim Vergasen feinkörniger Brennstoffe. Senner Ernst, Miedbrodt Carl) [Pintsch Bamag A.-G.]. Пат. ФРГ 912990, 8.06.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 18, 4246 (нем.)]

В способе, при котором топливо частично газифицируется в нисходящем потоке и через слой топлива, во избежание шлакования периодически снизу продувается пар или газ, предлагается полученную в восходящем потоке топливную пыль улавливать пропуская ее через фильтр из зерен негорючего материала, а следующим нисходящим потоком газифицирующего агента пыль выдувать из фильтра и возвращать в слой топлива.

Н. Гаврилов

**35360 П. Производство формованного активированного угля. Штелькенс** (Herstellung geformter Aktivkohle. Stelkens Willy) [Carl Schunck]. Пат. ФРГ 745308, 28.06.56

Способные к формованию без добавочных связующих углеродсодержащие материалы, напр. лигниты, торф, отходы лигнина при осахаривании древесины, малозольные и малосернистые бурые угли, сперва формуются, затем подвергаются полукоксованию для удаления части летучих органич. в-в, без разложения их до С, после чего формованные таблетки (Т) подвергаются активированию обычным способом. К измельченному исходному материалу перед формовкой можно примешивать активирующие в-ва, напр. соли, которые после активирования извлекаются, напр., вымыванием. Пример. Лигнит, содержащий 10% битумов, измельчается до размеров 70% $< 1$ *мм* и 30% 1—3 *мм* и формуется на прессе в Т диаметром и высотой 6—7 *мм*. Т загружают в реторту для полукоксования, в которую снизу подаются горячие газы при 150—200°.

После осторожной отгонки влаги реторта нагревается до 270—320° для отгонки легкой смолы. Подготовленные таким путем Т затем активируются, напр., вдуванием в реторту перегретого водяного пара при 800—1000°. Размер Т после усадки 4—5 *мм*. Торф, содержащий 6—12% битумов, подсушивают до влажности 5% и измельчают до размеров 60% < 3 *мм* и 40% 3—5 *мм* и на каждые 100 ч. добавляют 25 ч. безводн. $ZnCl_2$ и хорошо размешивают, предохраняя от доступа влаги. Смесь формуют на вальцевом прессе в брикеты размером с голубиное яйцо, брикеты сушат при 280° и выдерживают долгое время при 400° без доступа воздуха. После охлаждения брикеты экстрагируют кипящей водой для извлечения $ZnCl_2$ и затем оставляют на несколько дней в сильно разб. HCl, для удаления окислов металлов. Н. Гаврилов

---

**См. также:** Происхождение углей 34220, 34223. Свойства углей 33760. Анализ углей 34725, 34779

## ПЕРЕРАБОТКА ПРИРОДНЫХ ГАЗОВ И НЕФТИ. МОТОРНОЕ ТОПЛИВО. СМАЗКИ

Редакторы *И. М. Руденская, М. О. Хайкин*

**35361. Обзор исследовательских работ американского нефтяного института, посвященных изучению состава и свойств нефтей. Миллер А. Е.** (Miller A. E.) В сб.: 4-й Междунар. нефт. конгресс. 6. М., Гостоптехиздат, 1956, 61—108

Сведения об организации, развитии и постановке работ ин-та; список исследовательских тем. Приводятся данные по 6 ведущимся темам: анализ, выделение и свойства углеводородов (У) нефти (см. следующий реф.); синтез, выделение и свойства высокомолекулярных У; синтез, выделение и свойства низкомолекулярных У; данные по У и их производным; синтез, свойства и идентификация сернистых соединений в нефтях; исследование термодинамич. свойств У и их производных; азотистые соединения нефти. Г. Марголина

**35362. Исследовательские работы американского нефтяного института по анализу, очистке и свойствам нефтяных углеводородов. Фракционировка. Россини, Шаффер** (API research project 6-analysis, purification and properties of petroleum hydrocarbons. Fractionating processes. Rossini Frederick D., Shaffer Sherman S.), Proc. Amer. Petrol. Inst., 1954, Sec. 6, **34**, 14—61 (англ.)

Изложены работы по фракционировке нефтяных углеводородов с применением перегонки при атмосферном давлении и в вакууме, азеотропной перегонки, адсорбции и кристаллизации. Приложен список 141 углеводорода, выделенных из нефти на 30 июня 1954 г. См. также пред. реф. Е. Покровская

**35363. Исследование углеводородного состава керосиновых фракций некоторых нефтей Советского Союза. Топчиев А. В.** В сб.: 4-й Междунар. нефт. конгресс. 6. М., Гостоптехиздат, 1956, 12—21

Изучались керосиновые фракции (КФ) нефтей различного характера — многосернистые (Второе Баку), малосернистые (Азербайджан, Сев. Кавказ, Грузия), малосмолистые и легкие (биби-эйбатская, сураханская) высокосмолистые и тяжелые (Второе Баку, бинагадинская), парафинистые (майкопская, грозненская парафинистая) и слабопарафинистые. Ароматич. углеводороды (АУ) выделялись хроматографич. адсорбцией на силикагеле, *н*-парафины — через комплексы с мочевиной, нафтены — дегидрогенизационным катализом по Н. Д. Зелинскому с последующим выделением на силикагеле и идентификацией вторично образовавшихся АУ при помощи абсорбционного анализа по спектрам поглощения в УФ-области. Нафталин и его гомологи исследовались также пикратным методом. В КФ почти всех исследованных нефтей обнаружено присутствие нафталина и его метилированных гомологов. Шестичленные нафтены в изученных КФ представлены различными гомологами циклогексана и декалина. Циклогексановые углеводороды в КФ ромашкинской и туймазинской нефтей представлены монозамещ. с разветвленными цепями, *м*- и *n*-замещ., а также 1,3,5-, 1,2,4- и триалкилзамещ. циклогексана. Ромашкинские и туймазинские КФ содержат большое кол-во *н*-парафиновых углеводородов от $C_{10}H_{22}$ до $C_{18}H_{38}$ включительно. Библ. 42 назв. Г. Марголина

**35364. Исследование углеводородного состава бензиновых фракций некоторых нефтей Советского Союза. Топчиев А. В.** В сб.: 4-й Междунар. нефт. конгресс. 6. М., Гостоптехиздат, 1956, 5—11

Приведены данные по групповому составу бензинов (Б) из десяти исследованных нефтей СССР, а также об углеводородах (У), присутствующих в изученных Б в наибольших конц-иях. Б туймазинской и ромашкинской нефтей (девон) отличаются повышенным содержанием *н*-парафинов; Б из юрской косчагыльской, сураханской отборной и небитдагской нефтей характеризуются высоким содержанием циклогексановых У. Б из сураханской масляной нефти резко отличаются от Б из сураханской отборной повышенным содержанием *н*-парафинов; такое же различие наблюдается для двух казанбулакских нефтей. В обоих случаях различия в составе Б связаны с различиями в глубине залегания нефти. Б карачухурской нефти отличается высоким содержанием толуола, *н*-парафинов и этилциклогексана, Б первой казанбулакской нефти — повышенной конц-ией изопарафиновых У. Библ. 39 назв. Г. Марголина

**35365. Исследование состава небитдагской нефти. Сообщение 3. Индивидуальные парафиновые и нафтеновые углеводороды нефти из красноцветной толщи Центрального района (фракция 17—76°). Топчиев А. В., Мусаев И. А., Гальперн Г. Д., Шишкина М. В.,** Тр. Ин-та нефти АН СССР, 1955, 6, 3—11

При определении индивидуального состава фракции 17—76° небитдагской нефти установлено присутствие (считая на фракцию 17—76°) (в %): метилциклопентана 22,9; 2-метилбутана 21,3; *н*-гексана 15,7; *н*-пентана 12,7; 2-метилпентана 9,9; 3-метилпентана 7,4; циклопентана 5,8; 2,3-диметилбутана 3,4; 2,2-диметилбутана 0,9. Сообщение 1, 2 см. РЖХим, 1955, 41161. Б. Энглин

**35366. Химический состав газа из нефтяных и газовых скважин. Мотодзима** (坑口ガスと溶存ガスとの組成について．本島公司), 地質調査所月報, Тисицу тёсасё тэппо, Bull. Geol. Survey Japan, 1953, **4**, № 5, 7—9 (япон.; рез. англ.)

**35367. Аналитическое исследование итальянских нефтей. Роберти Г., Соммарива Е., Джанни** [в подл. Джианни Ф.], **Ненчини Д., Таранассо** [в подл. Тарамасса М.], **Тезеи Р.** (Roberti G., Sommariva E., Gianni F., Nencini G., Taranasso M., Tesei R.), В сб.: 4-й Междунар. нефт. конгресс. 6. М., Гостоптехиздат, 1956, 159—180

Изложены результаты исследования 2 образцов нефтей (тяжелой и легкой) и 3 образцов газоконденсатов из эксплуатируемых в настоящее время итальянских месторождений, проводившихся для выяснения их состава. Использованы методы фракционной перегонки, адсорбционной хроматографии на силикагеле, выделения алканов нормального строения путем кристаллизации с мочевиной, каталитич. дегидрогенизации и ИК- и УФ-спектрометрии. Приводятся данные по групповому составу бензиновых (конец кипения 200°) и керосино-газойлевых (200—350°) фракций. Спец. иссле-

дованием показано содержание в нефтях порфиринов в кол-ве 0,05—0,1 *мг/кг*. Библ. 18 назв. Г. Марголина

35368. **Экспериментальное исследование выделения из нефтей растворенных углеводородных газов. Цатурян А. Б.**, Тр. нефт. экспедиции АН АзССР, 1953, **1**, 104—116

35369. **Зависимость между содержанием серы в нефтях и в нефтепродуктах. Нелсон** [в подл. Нельсон В. Л.], **Фомбона Г. Т., Кордеро Л. И.** (Nelson W. L., Fombona G. T., Cordero L. J.). В сб.: 4-й Междунар. нефт. конгресс. 6. М., Гостоптехиздат, 1956, 49—60

Распределение S в продуктах прямой гонки подчиняется основной закономерности: содержание S в низкокипящих фракциях значительно меньше, чем в высококипящих. Содержание S (в %) от общего содержания ее в исходной нефти (3, 2 и 1) составляет соответственно: в остатке, выкипающем выше 482° 60—73,8; 50,7—69,6 и 36,7—59,4; во фракции 371—482° 12,2—22,3; 18,2—26,0 и 23,8—30; во фракции 204—371° 8,2—17,2; 11,4—23,0 и 16,0—31,5; в бензинах — лишь следы. Приведены данные, позволяющие оценить возможное содержание S в бензинах каталитич. и термич. крекинга, в каталитич. газойлях, крекинг-остатках и нефтяном коксе. В бензинах каталитич. и термич. крекинга содержание S, напр., составляет соответственно 8,0—13,6% и 2,0—6,7% от содержания S в сырье. Библ. 11 назв. Г. Марголина

35370. **Ароматические углеводороды нефтей Западного Небит-Дага. Сообщение 2. Ниязов А., Замятина З. П.**, Изв. АН ТуркмССР, 1955, № 1, 23—26

Приводятся результаты определения строения ароматич. углеводородов (I) с концом кипения 175°, содержащихся в 4 различных нефтях Западного Небит-Дага. I выделялись из широкой фракции, выкипающей до 200°, адсорбционным методом на силикагеле КСМ, после чего разгонялись на колонке с 24 теоретич. тарелками на фракции: 60—100°, 100—129°, 129—136°, 136—146°, 146—155°, 155—160°, 160—166°, 166—173°, 173—175°, 175—200°. Выделенные фракции I, кроме первой, второй и последней, окислялись 5%-ным щел. р-ром $KMnO_4$ (II). К 10 *г* фракции, разбавленной 500 *мл* воды, при нагревании постепенно добавлялся II до прекращения его обесцвечивания. Содержимое колбы нагревалось длительное время, избыток $KMnO_4$ раскислялся спиртом, осадок отфильтровывался, промывался водой, промывные воды с основным фильтратом упаривались до 100 *мл*. По охлаждении калиевые соли ароматич. к-т (III) подкислялись HCl до р-ции. Полученные смеси III разделялись по методу Ходжаева (Докл. АН УзбССР, 1952, № 10). Содержание I во фракциях до 200° исследованных нефтей составляет 3,2—10%; кроме бензола I содержат в основном, его одно- и двузамещенные гомологи. Сообщение I см. РЖХим, 1955, 38367. Б. Энглин

35371. **Об ароматических углеводородах ряда нафталина небитдагских нефтей. Ниязов А., Вахабова Х.**, Изв. АН ТуркмССР, 1955, № 3, 61—66

Изучались керосиновые фракции пяти нефтей Западного Небит-Дага в отношении содержания углеводородов нафталинового ряда. Показано, что в керосинах исследованных нефтей присутствуют представители конденсированной ароматики нафталинового ряда главным образом метилированные гомологи нафталина. Г. Марголина

35372. **Исследование состава нафтеновой части керосиновой фракции туймазинской (девонской) нефти. Топчиев А. В., Розенберг Л. М., Кусаков М. М., Шишкина М. В.**, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1956, № 9, 1109—1119

Изучались нафтены ряда декалина и циклогексана, выделенные из керосиновой фракции (пределы выкипания 180—310°, $d_4^{20}$ 0,8243, $n^{20}D$ 1,4625, S 0,78%) туймазинской нефти методом аналитич. дегидрирования с последующим выделением и идентификацией образовавшихся ароматич. углеводородов. В результате исследования ароматич. углеводородов, выделенных из дегидрогенизата по спектрам поглощения в УФ-области, установлено, что керосин туймазинской нефти содержит алкилзамещ. циклогексана, среди которых имеются монозамещ. с разветвленными цепями *п*- и *м*-изомеры, трехзамещ. типа 1,3,5-, 1,2,4- и тетразамещ., преимущественно 1,2,3,4- и 1,2,3,5-строения. Не исключено присутствие пента- и гексаметилциклогексанов. Впервые найден в туймазинской нефти дигидроаценафтен. Декалин и его гомологи присутствуют в кол-вах ~1% от общего кол-ва фракций. Дициклогексил и его гомологи в керосине туймазинской нефти не обнаружены. Библ. 23 назв. Г. Марголина

35373. **Летучесть металло-порфириновых комплексов. Эрдман, Рамзи, Хансон** (Volatility of metalloporphyrin complexes. Erdman J. Gordon, Ramsey Virginia G., Hanson William E.), Science, 1956, **123**, № 3195, 502 (англ.)

Небольшие кол-ва металлов (М) содержатся в нефтях и при перегонке имеют тенденцию к переходу в наиболее тяжелые дистиллаты. Существуют 2 гипотезы, объясняющие это явление: 1) М увлекаются парами отбираемого дистиллата чисто механически, 2) М перегоняются вместе с нефтяными дистиллатами в виде металлорганич. комплексов. Наличие М в сырье для переработки значительно повышает выхода газа и кокса и снижает выход бензина. Были проведены опыты по возгонке комплексов М с тиопорфирином в спец. аппаратуре под вакуумом. Оказалось, что комплекс с медью возгонялся при т-рах 225—305°, с никелем при 210—305°, с ванадием при 220—316°, с железом (в виде хлорного железа) при 225—298°. При возгонке не происходило термич. рекомбинации или диссоциации комплексов М. Таким образом, вторая гипотеза оказывается вполне вероятной. Подробно описывается аппаратура, применявшаяся для возгонки комплексов. И. Рожков

35374. **Современное развитие технологии горючих. Применение микрошариков, полученных из пластического материала, для снижения потерь от испарения сырой нефти. Эллербрейк, Витч** (Recenti sviluppi nella technologia dei combustibli. L'mpiego di microsfere cave di materia plastica per ridurre le perdite per evaporaiszone di petrolio grezzo. Ellerbrake E. G., Veatch F.), Riv. combust., 1954, **8**, № 3, 209—221 (итал.)

35375. **Микрошарики и применение их для снижения потерь от испарения сырой нефти. Эллербрейк, Витч** (Microballoons and their use in reducing evaporation losses of crude oil. Ellerbrake E. G., Veatch F.), Proc. Amer. Petrol. Inst., 1953, Sec. 6, **33**, 193—200 (англ.)

Описано применение искусств. пены из микроскопич. полых шариков «микробаллонов», изготовленных из синтетич. смолы, для покрытия поверхности нефти в резервуарах при ее хранении. И. Руденская

35376. **Улучшение работы нефтеловушек открытого типа. Кострин К. В.**, Нефтяник, 1956, № 12, 13—15

35377. **Борьба с осаждением парафина при добыче и перекачке нефти. Сарида, Кланьшчек, Контрец** (Borba s izlučivanjem parafina za vrijeme pridobivanja i precrpljivanja sirove nafte. Sarida Velimir, Klanjšček Dalibor, Kontrec Stjepan), Nafta (Zagreb), 1954, **5**, № 8, 203—215 (сербо-хорв.; рез. англ.)

35378. **Крекинг нормальных парафиновых углеводородов в присутствии хлористого алюминия. Сообщение I. Крекинг *н*-гептана и *н*-нонана. Потолов-**

**ский Л. А., Спектор Г. С.,** Ж. общ. химии, 1954, **24,** вып. 2, 225—231

35379. **Каталитический крекинг тяжелых дистиллатных фракций сернистых нефтей на алюмосиликатных катализаторах. Агафонов А. В., Красивичев В. В.,** Химия и технол. топлива, 1956, № 10, 1—11

Изучены основные закономерности превращения тяжелых вакуумных дистиллатов над Al — Si-катализаторами для выяснения условий их переработки на типовых установках каталитич. крекинга и разработки показателей для проектирования новых наиболее совершенных систем каталитич. крекинга. Исследование проводилось на лабор. непрерывно действующих установках, моделирующих отечественные промышленные системы, с применением промышленных Al — Si-катализаторов; сырьем служили вакуумные отгоны сернистой нефти Ромашкинского месторождения. Показано влияние технологич. параметров на выход и качество получаемых жидких и газообразных продуктов крекинга. Полученные данные могут быть использованы при выборе режимов переработки тяжелого дистиллатного сырья из сернистых восточных нефтей.

Г. Марголина

35380. **Экстрагирование растворителем сырья для каталитического крекинга. Джонсон, Милс, Бенедикт** (Recorvery of catalytic cracking stock by solvent fractionation. Johnson Paul H., Mills K. L., Jr, Benedict B. C.), Industr. and Engng Chem., 1955, **47,** № 8, 1578—1585 (англ.)

Обстоятельное исследование вопроса об увеличении рессурсов сырья для каталитич. крекинга за счет остаточных масел (ОМ) крекинга и перегонки путем экстрагирования (Э) их пропаном или изобутаном. Опыты проведены на двух образцах ОМ из парафинонафтеновой и парафиновой нефтей с различной глубиной отгонки при атм. давлении и в вакууме. При соотношении р-ритель : масло, равном 6 : 1, т-рах 52—130° и давлении паров 31—38 *ати* степень извлечения достигла 70—80%. Э сопоставлено с перегонкой ОМ в вакууме. Показано, что Э снижает на 35% содержание азота и на 15—20% серы и в значительной степени вредную примесь металлов. Выделенные путем Э и перегонки масла подвергали крекингу на опытной установке при 482° с катализатором в псевдоожиженном состоянии. При конверсии на 57% выход фракции до 204° из экстракта составлял 46,5—47,4%; октановое число с 3 *мл* тетраэтилсвинца 92,4—93,3. Авторы считают, что Э имеет преимущества перед перегонкой в вакууме.

И. Богданов

35381. **О кислородсодержащих органических соединениях, образующихся в процессе парофазного окислительного крекинга. Сообщение 2. О нейтральных и кислых продуктах реакционной воды окислительного реформинга. Васильев С. Ф., Сокова К. М., Гинзбург Р. И.,** Тр. Ин-та нефти АН СССР, 1955, **6,** 79—84

Установлено, что в реакционной воде содержатся нейтр. продукты р-ции в кол-ве 8,4%, состоящие в основном из метилового спирта и ацетона, а также формальдегида, ацетальдегида, метилэтилкетона и этилового спирта. К-ты, содержащиеся в реакционной воде (1,4%), представлены главным образом уксусной, муравьиной и пропионовой. Сообщение 1 см. РЖХим, 1955, 41165.

Б. Энглин

35382. **О соотношении выходов бензина и газа при каталитическом крекинге. Полянин Б. В.,** Нефт. х-во, 1955, № 9, 70—73

Выведены ф-лы математич. зависимости между выходом нестабильного бензина и жирного газа при каталитич. крекинге с подвижным алюмосиликатным катализатором, действительные для определенных выходов бензина и рабочих условий установки, включая природу и характер сырья.

Б. Энглин

35383. **Последние достижения в области производства тетрамера пропилена, кумола и полимер-бензина. Эглов (подл. Эглофф Г.), Джонс** (Egloff G., Jones E. K.). В сб.: 4-й Междунар. нефт. конгресс, 5. М., Гостоптехиздат, 1956, 5—13

Описана полимеризационная установка для произ-ва тетрамера пропилена, кумола и полимербензина. Основным сырьем процесса полимеризации служат пропилены и бутилены с установок термич. и каталитич. крекинга и термич. реформинга. Тетрамер пропилена, состоящий в основном из углеводородов $C_{12}H_{24}$ с определенным регулируемым содержанием более тяжелых полимеров до $C_{15}H_{30}$, получают из пропан-пропиленовой фракции. Алкилированием $C_6H_6$ тетрамером в присутствии $AlCl_3$ или HF в качестве катализатора получают товарные моющие средства. Кумол получают алкилированием $C_6H_6$ пропан-пропиленовой фракцией с последующим фракционированием получаемого алкилата. Моторный полимербензин получают из пропилена, бутилена или их смеси. На полимеризационных установках для произ-ва моторного полимербензина, дооборудованных колонной вторичной перегонки, можно получать также кумол и тетрамер; применяется твердый фосфорнокислый катализатор на кизельгуровом носителе. Получаемый полимербензин отличается более высокими октановыми числами смешения.

Г. Марголина

35384. **Получение промышленных газов посредством расщепления углеводородов. II. Лейте** (Erzeugung von Industriegasen durch Spaltung von Kohlenwasserstoffen. II. Leithe Fritz), Erdöl und Kohle, 1955, **8,** № 9, 625—629 (нем.)

Часть I см. РЖХим, 1956, 26599.

35385. **Непрерывный процесс коксования. Нефтяные химические продукты. Крекелер** (Krekeler H.). В сб.: 4-й Междунар. нефт. конгресс. 4. М., Гостоптехиздат, 1956. 424—431

См. РЖХим, 1957, 16661.

35386. **Современные успехи в области катализаторов конверсии нефти. Вурхис** (Recent progress in petroleum conversion catalysts. Voorhees Vanderveer), Petrol. Engr, 1955, **28,** № 3, C11—C14 (англ.)

Обзор по катализаторам, применяемым в процессах крекинга, реформинга, гидроформинга, полимеризации и др. Особенностью их изготовления в последние годы является введение гидрирующих металлов (Pt, Ni, Mo) в состав Al — Si, Mg — Si и других окисных катализаторов II, III и IV групп. Показано влияние введения в катализаторы окисей Mo, V и Ni, промоторов (Fe, Mg, Zn, F); рассмотрены роль и механизм действия щел. металлов (Li, Na, K). Библ. 53 назв.

З. Векслер

35387. **Применение глин как катализаторов крекинга нефтяных фракций. Милликен, Облад, Милс** (Use of clays as petroleum cracking catalysts. Milliken T. H., Oblad A. G., Mills G. A.), Bull. Div. Mines Dept Natur. Resources. State Calif., 1955, № 169, 314—326 (англ.)

Рассмотрены физ.-хим. и каталитич. свойства, а также методы обработки монтмориллонита (М), галлуазита (Г) и каолинита (К) как основных сортов глин, пригодных для изготовления крекинг-катализаторов. Приведены данные по исследованию исходных и активированных образцов М методами дифракционного анализа Х-лучами и дифференциальным термич. анализом. Обсуждено влияние присутствия в глинах $Fe_2O_3$ и MgO и описан метод обработки М с целью селективного удаления $Fe_2O_3$ в виде FeS, при которой структура М меняется в большей степени, чем при обычной кислотной активации, а термич. стабильность катализатора значительно возрастает. Библ. 43 назв.

З. В.

**35388. Активированный кремнезем из серпентинита как адсорбент для выделения ароматических углеводородов из нефтяных фракций. Гутыря В. С., Пишнамаззаде Б. Ф., Кошелева Л. М., Алиев А. Ф.,** Докл. АН АзССР, 1954, **10,** № 1, 3—10 (рез. азерб.)

**35389. Краткое описание комбинированной установки в Сисак'е. Будеч, Лалич** (Shematski prikaz kombiniranog postrojenja u Sisku. Budeč Rajko, Lalić Dragan), Nafta (Jugosl.), 1956, **7,** № 2, 47—50 (сербо-хорв.; рез. англ.)

Приведены описание, схема и фотоснимки комбинированной нефтеперерабатывающей установки мощностью 1000 *т* нефти в сутки. Установка имеет агрегат крекинга в псевдоожиженном слое типа «Ортофлоу». З. Векслер

**35390. Пиролиз тяжелого нефтяного сырья для получения высококалорийных газов. Лаури** (TPC-a thermal cracking process for producing high-btu gases. Loughry T. F.), Gas, 1953, **29,** № 11, 27—30 (англ.)

**35391. О газификации нефти. Кондо** (油ガス化について. 近藤禮一), 化學工學, Кагаку когаку, Chem. Engng (Tokyo), 1955, **19,** № 2, 73—78 (япон.)

**35392. Газификация тяжелых нефтяных остатков посредством процесса O. C. C. R.—** (Gasification of heavy fuel oil by the O. C. C. R. process.—), Engineer, 1955, **200,** № 5191, 108—109 (англ.)

**35393. Газификация углеводородов для пополнения ресурсов природного газа в газоснабжении городов. Часть V. Водяной газ с высокой теплотой горения. Морган** (Gasificazione degli idrocarburi per integrare il gas naturale delle distribuzioni cittadine. Capitolo V — Gas d'acqua ad alto potere calorifico. Morgan Jerome J.), Gas (Roma), 1954, **4,** № 11, 347—356 (итал.)

Часть IV см. РЖХим, 1956, 48097.

**35394. Лабораторное коксование тяжелых остатков печного топлива. Шеф** (Mogućnost proizvodnje metalurškog i elektrodnog petrolkoksa. Laboratorijsko koksiranje teških ostataka domaćih nafta. Šef Franc), Nafta (Jugosl.), 1956, **7,** № 5, 129—137 (сербо-хорв.; рез. англ.)

На опытно-лабор. установке выяснялась возможность получения нефтяного электродного кокса (К) из вакуумных остатков печного топлива. Оборудование и условия процесса с непрерывной подачей сырья в нагретую печь соответствовали промышленному процессу в печах Ноулесс. Из вакуумных остатков с выходом К по Конрадсону 19,4, 27,9 и 27,2% при т-ре пода печи 500—790° выход К был соответственно (вес. %): 23,0—22,2; 20,1—18,8 и 20,6—19,0; выход жидких продуктов 68,0—68,1, 68,7—67,1 и 63,5—62,8, а газов 11,4—13,1; 10,7—13,1 и 13,5—14,7. Содержание в К летучих 7—2%, золы 1,5—2,0% и серы 1,1—2,1. Показано, что при соответствующем режиме на примененном оборудовании можно из остатков изготовить нефтяной К, близко отвечающий спецификации на электродный К для алюминиевой пром-сти. В процессе должно быть предусмотрено обессоливание исходного сырья и возможность частичного удаления S из К для случаев применения высокосернистых печных топлив. З. Векслер

**35395. Нефтяные топлива для домашнего отопления и освещения. Томпкинс, Меррей** (Petroleum fuels for domestic heating and lighting. Tompkins D. G., Murray G. F. J.), J. Inst. Petrol., 1956, **42,** № 389, 129—141, discuss. 141—147 (англ.)

Обзорный доклад на общем собрании Института нефти (Лондон) 11 января 1956 г. по видам нефтетоплив (НТ), применяемых в домашнем быту. Приведены тепловые и физ.-хим. характеристики НТ, описаны различные приборы для сжигания керосина и топочных устройств для газойля и мазутов. Дискуссия по докладу. И. Богданов

**35396. Гидрообессеривание как этап развития нефтепереработки в США. Фрамптон** (I prodotti idrodesolforati :la nuova «gara» delle raffinerie in U. S. A. Frampton Lowell H.), Riv. ital. petrol., 1956, **24,** № 275, 48—49 (итал.)

**35397. Успехи в области разделения путем перегонки. Герстер** (Advances in distillation separations. Gerster J. A.), Industr. and Engng Chem., 1955, **47,** № 2, 253—257 (англ.)

**35398. Разделение смесей органических жидкостей при помощи термической диффузии. Бегеман, Креймер** (Thermal diffusion separations of organic liquid mixtures. Begeman Charles R., Cramer Paul L.), Industr. and Engng Chem., 1955, **47,** № 2, 202—208 (англ.)

**35399. Разделение газов крекинга этана и пропана фракционной разгонкой. Теоретические соображения и примеры расчета. Рышкэ, Бадя** (Separarea prin distilare a gazelor rezu'tate prin cracarea etanului şi propanului. 1. Considerattii teoretice si exemple de calcul. Rîşcă M., Badea L.), Rev. chim., 1954, **5,** № 8, 385—389 (рум.; рез. русс.)

**35400. Применение активированного ханларита для очистки смазочных масел. Зульфугаров З. Г.,** Тр. Ин-та химии АН ГрузССР, 1956, **12,** 211—233

Ханларит (Х) — бентонитовая глина ханларского месторождения АзербССР состоит в основном из монтмориллонита. Для активации Х перемешивали с 20%-ной $H_4SO_2$ (30—35% моногидрата на воздушно-сухую глину) сначала на холоду, до прекращения выделения газов, затем при 90—95° в течение 6 час. Полученную пульпу промывали водой и высушивали при 120° (3,5—4 часа). Активированный Х (АХ) применяли для очистки кислых масел (после сернокислотной очистки) — машинного СУ, дизельных, турбинного, остаточного. Очистку производили перемешиванием нагретой смеси АХ и масла перегретым паром и фильтрованием очищ. масла. Х слабее очищает масла, чем гумбрин (Г), АХ действует сильнее активированного Г (АГ). Для получения одинаково очищ. масла требуется 8—12% АГ, или 24% Г или 6% АХ. Отбеливающая способность АХ в 10 раз выше, чем Х. Автор объясняет повышенную отбеливающую эффективность АХ увеличением эффективности пор и их поверхности при активации серной к-той, а также переходом щел.-зем. соли алюмосиликата в соответствующие к-ты. А. Равикович

**35401. Применение жидкого аммиака при обработке мочевиной фракций минеральных масел. Акаи, Ята** (鑛油留分の尿素による脱パラフインにおける液安の利用. 赤井吉士, 矢田直樹), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1955, **58,** № 5, 366—369 (япон.)

**35402. Каталитические превращения парафина и церезина над гумбрином. Добрянский А. Ф., Воробьева Г. Я.,** Ж. прикл. химии, 1954, **27,** № 6, 625—631

Излагаются результаты исследования превращений парафина и церезина при 300° в присутствии гумбрина, предварительно активированного 25%-ной $H_2SO_4$. И. Соснина

**35403. Каталитические и термические процессы в газах. Гайкхорст, Клейн, Вернаут** (Katalytisch en thermisch omzetten van gassen. Gaikhorst G., Klein W. J., Vernout J. A.), Het Gas, 1955, **75,** № 4, 55—56, 58—69 (голл.; рез. англ.)

Авторы останавливаются на теории и практике конверсии природных газов с паром, подвергая подробному рассмотрению каталитич. и термич. процессы. Особое внимание уделяется разбавлению пара воздухом.

Сопоставляется экономика каталитич. и термич. процессов. М. Хайкин

**35404. Заводы газового бензина в районе Скалистых гор. Уэтерби** (Gasoline plants in the rocky Mountain States. Weatherby J. J.), Mines Mag., 1955, **45**, № 10, 103—106 (англ.)

Указаны особенности расположения и проектирования з-дов газовых бензинов в районе Скалистых гор, отличающемся ограниченными водн. ресурсами и суровым климатом. С. Розеноер

**35405. Причины разложения диэтаноламина при очистке газов. Полдерман, Стил** (Why diethanolamine breaks down in gas-treating service. Polderman L. D., Steele A. B.), Oil and Gas J., 1956, **54**, № 65, 206, 209, 212, 214 (англ.)

**35406. Очистка газов этаноламинами. Кристенсен** (Épuration et purification des gaz par les éthanolamines. Kristensen H.), Chimie et industrie, 1955, **73**, № 1. 69—77 (франц.)

Обзор. Приведены принципиальная и промышленная схемы процесса очистки природных газов этаноламинами. Библ. 29 назв. Х. Фишман

**35407. Регенерация гликоля с установки для обезвоживания природных газов. Хау** (Reclaim that glycol. Howe O. G.), Petrol. Engr, 1955, **27**, № 5, D55, D56 (англ.)

**35408. Сажа. Каш** (Carbon black. Cash George H.), Engng J., 1955, **38**, № 2, 102—106 (англ.)

Краткий обзор развития сажевой пром-сти в США; особо отмечается перспективность процесса произ-ва печной сажи из жидкого сырья. И. Рафалькес

**35409. Обзор исследований Горного бюро США по синтетическому жидкому топливу за 1954 г.—** (Research on synthetic liquid fuels by the U. S. Bureau of Mines: progress in 1954 reviewied.—), Petrol. Times, 1955, **59**, № 1516, 966—968, 971 (англ.)

**35410. Поглощение двуокиси серы в масляной пленке цилиндра дизеля. Бак** (Absorption of sulfur dioxide in cylinder zone oil films in a diesel engine. Buck F. O.), Industr. and Engng Chem., 1954, **46**, № 6, 1318—1321 (англ.)

Экспериментально определялась скорость накопления в смазочном масле (при работе двигателя) S, содержащейся в топливе. Конц-ия S в масле нарастает во времени сначала быстро, а затем все медленнее; максим. содержание S в масле по отношению к содержанию ее в топливе, поступающем в камеру сгорания, составляет 0,3%. М. Пешкин

**35411. Влияние предпламенных реакций на стук в двигателе. Мейсон, Хесселберг** (Engine knock as influenced by precombustion reactions. Mason J. M., Jr, Hesselberg H. E.), SAE Trans., 1954, **62**, 141—150 (англ.)

Методика и основные результаты исследования описаны ранее (см. РЖХим, 1955, 44160). Дополнительно приводятся данные по влиянию на степень сжатия ε в двигателе Д-1, при которой проявляется продетонационный эффект в двигателе Д-2, т-ры воздуха на всасывании (ε снижается с повышением т-ры) и состава смеси для ряда топлив. А. Соколик

**35412. Твердые ракетные топлива. Бартли** (Solid propellants. Bartley C. E.), Aero Digest, 1954, **69**, № 1, 50—51, 54 (англ.)

**35413. О механизме действия замедлителей на окисление нефтяных углеводородов в жидкой фазе. Иванов К. И., Вилянская Е. Д.** В сб.: Вопр. хим. кинетики, катализа и реакционной способности. М., Изд-во АН СССР, 1955, 260—272

Для выяснения механизма действия замедлителей (З) на окисление углеводородов в жидкой фазе проведено окисление доочищ. белого масла с фенил-β-нафтиламином (I), диэтил-*n*-фенилендиамином (II), 2,6-дитрет-бутил-4-метилфенолом (III), *n*-оксидифениламином (IV) и 4'4-диаминодифенилдисульфидом (V), взятых в различных конц-иях. Полученные результаты позволяют предположить существование двух основных типов З окисления в жидкой фазе мол. кислородом, различающихся по механизму их действия. З первого типа (I и IV) обеспечивают резкое торможение окислительного процесса при добавлении перед началом окисления масла, но добавленные в той же конц-ии в окисляющееся неингибированное масло не в состоянии остановить р-цию, находящуюся в стадии развития. З второго типа (II и V) обладают способностью тормозить р-цию как перед началом окисления, так и в ходе окислительного процесса, даже на участке резкого подъема кинетич. кривой. Б. Энглин

**35414. Равновесие растворимости воды и газа в трансформаторных маслах. Кауфман, Шиманский, Мак-Фадьен** (Gas and moisture equilibriums in transformer oil. Kaufman R. B., Shimanski E. J., MacFadyen K. W.), Commun. and Electronics (N. J.), 1955, № 19, 312—318 (англ.)

**35415. Критическое изучение устойчивости трансформаторных и смазочных масел при окислении. Румпф, Ян** (Rumpf Kurt K., Jahn Evamaria). В сб.: 4-й Междунар. нефт. конгресс. 6. М., Гостоптехиздат, 1956, 134—140

Изложены общие теоретич. положения, касающиеся свойств природных антиокислителей, влияния глубины кислотной очистки масел на отношение кислотное число : число омыления и на образование осадка, стабилизации синтетич. антиокислителями. Сравнены различные методы окисления, показано, что технич. условия на трансформаторное масло в разных странах резко отличаются между собой, в результате чего одно и то же масло может быть высоко оценено в одной стране и забраковано в другой. Высказана необходимость установления международного метода испытания, который удовлетворял бы требованиям практики. Г. Марголина

**35416. Стабильность в электрической дуге трансформаторного масла, ингибированного 2,6-ди-*трет*-бутил-*n*-крезолом. Хейзелвуд, Оура, Фрей** (Stability of 2,6-di-tertiary-butyl-para-cresol inhibited transformer oil in arc. Hazelwood R. N., Oura K., Frey R. M.), J. Electrochem., Soc., 1954, **101**, № 4, 185—188 (англ.)

Разложение масла при исследовании его стабильности в электрич. дуге оказалось сходным с термич. крекингом, причем существенного различия в характере распада ингибированного и неингибированного масел не наблюдалось. Содержание ароматич. углеводородов в масле уменьшается вследствие гидрирования их в нафтены, происходит отрыв алкильных боковых цепей, образуются кокс, водород, полимеры $C_2H_2$, углеводородные газы, понижается мол. вес, вязкость и индекс вязкости масла. См. РЖХим, 1956, 40685. В. Щекин

**35417. Измерение диэлектрических потерь в практике производства и применения трансформаторных масел. Сицинский, Билль** (Zastosowanie pomiaru stratności dielektrycznej w praktyce produkcyjno-eksploatacyjnej mineralnych olejów transformatorowych. Siciński Zbigniew, Bili Ryszard), Przegl. elektrotechn., 1954, **30**, № 5, 190—196 (польск.)

**35418. Окисление минеральных масел и влияние озона на их стойкость к окислению. Пасс, Пёлль, Цартль** (в подл. Цартл Я.) (Pass F., Pöll H., Zartl J.). В сб.: 4-й Междунар. нефт. конгресс. 6. М., Гостоптехиздат, 1956, 109—121

Разработан метод озонирования минер. масел и изучено влияние озона на окислительные характеристики (ОХ) масел. Показано, что озонирование ингибирован-

ных масел позволяет определять их общие свойства и ОХ и установить, являются ли эти свойства функцией происхождения или степени очистки масла; определять окислительные свойства исходного масла до прибавления ингибитора, а также тип и кол-во последнего. Метод озонирования позволяет определять на любом минер. масле подвергалось ли оно оптим. очистке в целях достижения лучших ОХ. Озонирование, как производственный процесс может благоприятно влиять на ОХ любого минер. масла путем активации замедлителей окисления; в сочетании с введением некоторых добавок может значительно улучшить стабильность минер. масла к окислению и удлинить срок его эксплуатации. Г. Марголина

35419. **К вопросу об определении температурной зависимости реологических свойств консистентных смазок. Бёк, Бёк** (Zur Frage des Konsistenztemperaturverhaltens und der Rheometrie von Schmierfetten. Boeck Walter, Boeck Ernst), Chem. Technik, 1955, 7, № 11, 673—677 (нем.)

35420. **Современные достижения в области гидродинамической теории смазки подшипников скольжения. Остерл, Сейбл** (Recent advances in the hydrodynamic theory of slider-bearing lubrication. Osterle F., Saibel G. E.), Lubricat. Engng, 1955, 11, № 3, 187—192 (англ.)

35421. **Некоторые данные о смазке подшипников. Бернер** (Some aspects of bearing lubrication. Berner L.), Scient. Lubricat., 1955, 7, № 7, 20—23 (англ.)

35422. **Химический состав минеральных масел. Ватерман** (La composizione degli oli minerali. Waterman H. I.), Riv. combust., 1953, 7, № 10, 627—648 (итал.; рез. англ., франц., нем.)

35423. **«Маслянистость» смазочных материалов. Аннаратоне** (L'«untuosità» dei lubrificanti. Annaratone Donatello), Riv. ingegneria, 1956, 6, № 9, 1049—1055 (итал.)

35424. **Силиконовые смазочные масла. Бетка, Жижка** (Silikonové mazací tuky. Betka J., Žižka J.), Strojírenství, 1956, 6, № 2, 135 (чеш.)

Краткие сведения о природе, хим. составе, разновидностях и физ.-хим. свойствах силиконовых смазочных масел, а также о значении их внедрения в Чехословакии. К. З.

35425. **Полиалкилнафталины и -декалины как смазочные масла. Ромадан И. А.**, Изв. АН ЛатвССР, 1953, № 12, 119—130

35426. **Синтетические смазочные масла и их значение в технике. Легутке, Гейзелер** (Synthetische Schmieröle und ihre Bedeutung für die Technik. Legutke G., Geiseler G.), Technik, 1955, 10, № 12, 719—724 (нем.)

Приведена схема и описание процесса получения синтетич. смазочных масел полимеризацией этилена на з-де Лёйна, физ.-хим. характеристика их, а также продуктов полимеризации отдельных олефинов от $C_2$ до $C_{10}$ и продуктов крекинга различных парафинов. Приведены также показатели синтетич. масел, представляющих собой эфиры дикарбоновых к-т и технич. спиртов, а также полиалкиленгликолевых и силиконовых масел. Отмечаются некоторые свойства хлорированных и фторированных углеводородов и продуктов полимеризации тетрагидрофурана и его производных. С. Гордон

35427. **Консистентные смазки для подшипников качения. Патзау** (Smary do łożysk tocznych. Patzau Stefan), Nafta (Kraków), 1954, 10, № 6, Biul. inst. Naftowego, 6 (польск.)

Излагаются результаты работы по улучшению свойств консистентных смазок для подшипников качения. Е. Покровская

35428. **Оценка консистентных смазок для шариковых и роликовых подшипников при низкой температуре. Пирсон** (Evaluation of greases for ball-and roller-bearings of low temperatures. Pearson J. W.), J. Inst. Petrol., 1955, 41, № 381, 290—296 (англ.)

35429. **Химическая природа и физические свойства алюминиевых мыл [для консистентных смазок и др.]. Александер** (The chemical nature and physical properties of aluminium soaps. Alexander A. E.), J. Oil. and Colour Chemists' Assoc., 1954, 37, № 409, 378—382 (англ.)

35430. **Обзор смазочных материалов, применяемых при обработке металлов. Исии** (工作用潤滑剤・石井直治郎), Нихон кикай гаккайси, J. Japan. Soc. Mech. Engrs., 1955, 58, № 432, 31—36 (япон.)

35431. **Государственная и международная стандартизация методов исследования и измерения нефтяных продуктов. Хайамс** (в подл. Гиамс Г.) (Hyams H.). В сб.: 4-й Междунар. нефт. конгресс. 6. М., Гостоптехиздат, 1956, 250—267

Информация о методах исследования и измерения нефти и нефтепродуктов. В США используются главным образом методы, разработанные и опубликованные ASTM; в Англии методы IP. Из 75 стран 50 стран применяют методы ASTM и IP; несколько стран Европы и Сев. Африки — методы AFNOR (Association Francaise de Normalisation, France) и DNA (Deutscher Normenausschuss). Автор высказывает необходимость стандартизации и методов исследования нефти и ее продуктов для всего мира; к работе существующего технич. комитета № 28 (по нефтяным продуктам) Международной организации Стандартов (ISO/TC 28), деятельность которого распространяется на «методы испытания, измерения, исследования, номенклатуру, терминологию и технич. условия на нефть и нефтепродукты», необходимо привлечь все страны, имеющие организации, выпускающие стандарты на нефть и ее продукты. Г. Марголина

35432. **Лабораторный метод определения содержания солей в нефтях. Эйгенсон А. С., Ульянов А. И., Варфоломеева Е. М., Воробьев М. Ф., Карпоносова Р. М.**, Химия и технол. топлива, 1956, № 11, 60—64

Метод определения содержания хлористых солей в нефтях по электропроводности водн. вытяжек состоит в следующем: 25 *мл* нефти смешивают в делительной воронке с 250 *мл* горячей дистилл. воды и несколькими кусочками мелко нарезанной фильтровальной бумаги и взбалтывают на аппарате для встряхивания; отстоявшуюся водн. вытяжку фильтруют и при 20° заливают в датчик — цилиндр с внутренним полым стержнем; цилиндр и стержень изготовлены из нержавеющей стали, закреплены при помощи двух крышек из плексигласа и являются электродами. В зависимости от содержания солей в водн. вытяжке стрелка на шкале прибора отклоняется на различный угол, непосредственно указывая на содержание (в *мл/л*) солей в нефти. Преимущества метода заключаются в том, что отпадает необходимость пользоваться азотнокислым серебром и фенолом, сокращается трудоемкость анализов. Метод может быть использован для определения более высоких конц-ий солей в нефти изменением соотношения вода: нефть (до 50—100). Г. Марголина

35433. **Применение озонолиза в исследовании нефтей. Бур** (в подл. Бэр Г.) (Baer H.). В сб.: 4-й Междунар. нефт. конгресс. 6. М., Гостоптехиздат, 1956, 38—48

Предложен метод (озонолиз), позволяющий сравнительно быстро определять боковые цепи, содержащиеся в ароматич. молекулах, разложением ароматич. ядра под действием озона. При анализе методом озо-

нолитич. разложения различают 3 стадии: присоединение $O_3$, разложение озонидов, выделение и анализ продуктов р-ции. Оптимальная т-ра, необходимая для присоединения $O_3$ к ароматич. углеводородам (У), лежит около —20°. Р-рителем, пригодным для ароматич. У и их озонидов, стабильным в присутствии $O_3$ при — 20°, является $CCl_4$. Для разложения озонидов применяется метод каталитич. гидрирования. Гомологи бензола, содержащие замещающие группы $R_1...R_6$($R$ — H, $CH_3$, $C_2H_5$ и т. д.), после надлежащей обработки их озонидов дают смесь различных алкилглиоксалей. Разложение последних производится окислительным гидролизом перекисью водорода. Алкилглиоксали превращаются в жирные к-ты $R_1...RCOOH$, которые легко анализируются методом парофазной хроматографии. Библ. 11 назв. Г. Марголина

35434. **Растворимость воды в углеводородных топливах. Дейвис** (в подл. Дэвис П. Л.) (Davies P. L.) В сб.: 4-й Междунар. нефт. конгресс. 6, М., Гостоптехиздат, 1956, 403—414

Изложены методы, применяемые для определения растворимости и теплот растворения воды в углеводородах (У), и приводится теоретич. анализ эксперим. результатов исследования. Основным фактором, определяющим растворимость воды, являются межмолекулярные силы, обусловливаемые главным образом взаимодействием диполей воды с индуцированными диполями смежных молекул У. Показано, что растворимость воды в типичном керосине обнаруживает такую же зависимость от т-ры, как в индивидуальных У; растворимость воды в топливах меньше, чем в чистом парафине эквивалентного мол. веса; растворимость воды в газойле выше, чем в керосине. Библ. 23 назв. Г. Марголина

35435. **Нормализация методов отбора образцов и испытания нефтепродуктов в Бельгии. Малсхарт** (в подл. Мальшер Ф. П.) (Malschaert Frits H.). В сб.: 4-й Междунар. нефт. конгресс. 6, М., Гостоптехиздат, 1956, 279—290

Обзор работ Бельгийского ин-та нормализации (IRN), проводимых с 1946 г. по периодич. пересмотру норм на нефть и нефтепродукты с целью доведения их до уровня современной науки и техники. В основу положены нормы ASTM, IP и в меньшей степени нормы AFNOR и DIN. Г. Марголина

35436. **Вычисление молекулярных объемов углеводородов. Курц, Санкин** (Calculation of molecular volumes of hydrocarbons. Kurtz S. S., Jr, Sankin Albert), Industr. and Engng Chem., 1954, **46**, № 10, 2186—2191 (англ.)

Предложена ф-ла для расчета мол. объемов углеводородов в интервале т-р от —253 до +200° и давлениях до 10 000 *ат*. Приведены примеры расчета. Точность метода ±2%. Н. Кельцев

35437. **Быстрый метод количественного определения *н*-бутана. Майерс, Хипкин** (Use this method for fast butane analysis. Myers H. S., Hipkin H. G.), Petrol. Refiner, 1956, **35**, № 7, 175—177 (англ.)

Метод колич определения *н*-$C_4H_{10}$ в смеси с *изо*-$C_4H_{10}$ основан на избирательной адсорбции *н*-$C_4H_{10}$ синтетич. цеолитами с размером пор 5 А. Точный замер давления в системе до и после адсорбции *н*-$C_4H_{10}$ позволяет рассчитать его колич. содержание в смеси. При введении поправки на адсорбцию *изо*-$C_4H_{10}$ на поверхности зерен сорбента метод не уступает по точности низкотемпературной ректификации и превосходит точность определения по ИК-спектрам. Приведена схема прибора, способ его калибровки и расчетные ф-лы. В. Щекин

35438. **Качественное и количественное определение примесей и присадок в нефтяных продуктах. Алексанян** (в подл. Алексаниан К.), **Артозуль, Авиго, Бернелен, Буасле** (в под. Боаселе Л), **Шателю, Куртель** (в подл. Курте Р.), **Крозье, Делион, Фавр, Ларбр, Парк, Пуссен, Робер** (в подл. Роберт Л.), **Черкезов** (в подл. Черкесов Н.) (Alexanian C., Artozoul J., Avigo G., Bernelin B., Boisselet L., Chatelus G., Courtel R., Crozier A., Delion R., Favre J., Larbre S., Parc G., Poussin A., Robert L., Tcherkezoff N.). В сб.: 4-й Междунар. нефт. конгресс. 6, М., Гостоптехиздат, 1956, 384—402

Описаны разработанные французским ин-том нефти новые более совершенные методы качеств. и колич. определений естественных и искусств. примесей в нефтяных продуктах, присадок и добавок к бензинам. Для определения V в нефтях предложен метод с применением окислительно-восстановительного индикатора, напр. 3,3′-диметилнафтидина, для определения металлов (Fe, Cu, Pb, Zn) в золе отработанных масел применяют метод одновременного полярографич. анализа, а также спектральный анализ. Последний можно вести при помощи эмиссионной спектрометрии в УФ и видимой областях, а также спектрометрии излучения и поглощения X-лучей. Для определения антиокислительных и антикоррозионных присадок к маслам (напр., дитиофосфатов) предлагается метод электрометрич. титрования или ИК-спектрометрии. Для определения присадок к бензинам (фенолов) предлагается метод ИК-спектрометрии и полярографии. Свинец в этилированных бензинах определяется спектрометрией пламени, продолжительность анализа 3 мин. Библ. 45 назв. Г. Марголина

35439. **Значение графо-статистического анализа для исследования минеральных масел. Ватерман** (Die Bedeutung der graphisch-statistischen Analyse für die Erforschung der Mineralöle. Waterman H. J.), Brennstoff-Chemie, 1955, **36**, № 13/14, 199—203 (нем.)

Рассматривается приложение графо-статистич. метода к анализу углеводородных смесей, основанное на различной вязкости отдельных компонентов минер. масел. М. Серебренникова

35440. **Микросульфатор. Алиев Д. А.**, Новости нефт. техн. Нефтепереработка, 1956, № 7, 19—20

Стеклянный сульфатор состоит из реакционного сосуда (РС) и измерителя (И), отделенного от РС краном. И представляет собой микробюретку на 2 *мл* с двумя грушевидными расширениями на концах. Внешний конец И снабжен краном, внешний конец РС — пробкой. Смесь олеума и испытуемого продукта после сульфирования в РС переводится в И, где замеряется кол-во несульфирующейся части с точностью до 0,01 *мл*. А. Равикович

---

35441 П. **Улучшение качества бензинов** (Process for hydrocarbons boiling in the gasoline range) [N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Англ. пат. 719882, 8.12.54 [Fuel Abstrs, 1955, **17**, № 4, 66 (англ.)]

Для улучшения антидетонационных качеств углеводородов, кипящих в пределах бензина, последние подвергают двухстадийной каталитич. обработке под давлением $H_2$. В первой стадии циклоалканы превращаются в ароматич. углеводороды и частично в изоалканы путем обработки $H_2$ под давл. 20—100 *ат*, при 430—500° в присутствии катализатора, состоящего из металла VI или VIII группы или соединения этого металла или смесей указанных металлов или их соединений, нанесенных на $Al_2O_3$, активированную обработкой галоидоводородом или соединением его выделяющим. Во 2-ой стадии производится дегидрогенизация алканов, находящихся в продуктах, полученных в 1-ой стадии путем обработки 3—15 молями

$H_2$ на 1 моль углеводородов при т-ре 475—550° в присутствии катализатора, представляющего собой металл V, VI или VIII группы или соединения этих металлов, осажденные на носителе, не подвергавшемся активированию галоидоводородом или соединением его выделяющим. Е. Покровская

**35442 П. Способ каталитического крекинга углеводородов нефти. К р о с б и** (Verfahren zum katalytischen Kracken von Kohlenwasserstoffölen. C r o s b y R a l p h H o a g l a n d) [N. V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Пат. ФРГ 935989, 1.12.55

Предлагается способ каталитич. крекинга нефтяных углеводородов в псевдоожиженном слое в крекинг-зоне (КЗ), над которой находится разделительная зона (РЗ), где происходит отделение суспендированного катализатора от парообразных углеводородных продуктов (УП) путем прохождения через большое число циклонов. Частично отработанный катализатор непрерывно удаляется из КЗ и перед регенерацией обрабатывается водяным паром. Выделяющиеся при этом пары раздельно от парообразных УП подаются в точку, расположенную выше РЗ, а затем направляются в РЗ таким способом, что они проходят циклоны сверху вниз и далее вместе с парами УП удаляются из системы. Б. Энглин

**35443 П. Каталитический гидроформинг** (Catalytic hydroforming) [The British Petroleum Co. Ltd]. Австрал. пат. 164376, 11.08.55

Катализатор для процесса гидроформинга нефтяных углеводородов состоит из окисей Co и Mo, осажденных на $Al_2O_3$ (или вводимых совместно с $Al_2O_3$), и содержит 0,1—6,0 вес. % F. Е. Покровская

**35444 П. Способ производства водорода и окиси углерода из жидких топлив (тяжелых нефтяных остатков). Ф а у з е р** (Procédé pour la production d'hydrogène et d'oxyde de carbone en partant des combustibles liquides (huiles minérales lourdes). F a u s e r G.). Франц. пат. 1080293, 8.12.54 [Chimie et industrie, 1955, **74**, № 5, 955 (франц.)]

Катализатор добавляется к топливу (перед смешением последнего) в виде тумана с парами воды. Необходимая для р-ции между топливом и парами воды т-ра создается за счет тепла, получаемого при р-ции между топливом и определенным кол-вом кислорода, смешанного с парами воды. А. Равикович

**35445 П. Метод и аппаратура для термического разложения. К и н г** (Method and apparatus for carrying out thermal decompositions. K i n g R o b e r t O.) [Her Majesty the queen in the right of Canada, minister of national defence]. Канад. пат. 516998, 27.09.55

Предложен метод термич. разложения углеводородов в газовой фазе с получением продуктов разложения, богатых этиленом. Процесс заключается в быстром нагревании низших углеводородов, напр., бутана или пентана до т-ры гомог. разложения их в контакте с горячей поверхностью в условиях сильного турбулентного движения, напр. до 700—850°, быстром выводе горячих газов из контакта с горячей поверхностью и выдержке их при указанной т-ре в условиях ламинарного потока вне контакта с какой-либо твердой поверхностью, пока гомог. разложение не достигнет желаемой степени. Дана схема аппарата. М. Энглин

**35446 П. Метод удаления органических фторидов из насыщенных углеводородов. Я н о с к и й** (Verfahren zur Entfernung organischer Fluoride aus gesättigten Kohlenwasserstoffen. J a n o s k i E d w a r d J o h n) [Sun Oil Co.]. Пат. ФРГ 938726, 9.02.56

Для удаления огранич. фторидов из насыщ. углеводородов рекомендуется обработка последних 90—100%-ной $H_2SO_4$, к которой добавлены соли или окислы металлов редких земель (напр., бисульфат или окись Ce или сульфат La) в кол-ве большем, чем необходимо для образования р-ра, т. е. дающих суспензию. Рекомендуется также использовать для той же цели смеси $H_2SO_4$, соли или окисла редкоземельного металла и материала, содержащего кремневую к-ту, напр. силикагеля, диатомовой земли или адсорбирующих глин, в кол-ве 0,5—10 вес. ч. на 100 вес. ч р-ра $H_2SO_4$. Т-ра обработки может изменяться от 50 до 150°. Метод позволяет снизить конц-ию фторидов в обрабатываемом углеводородном продукте ниже 2 ч. на 1 милл. ч. П р и м е р. Газ, состоящий из пропана с примесью этил- и изопропилфторидов в кол-ве 40 ч. на 1 млн., продувается при 100° через поглотительный р-р из 24 вес. ч. $H_2SO_4$ и 3 вес. ч. бисульфата Ce (52,4 объемов пропана в условиях опыта на 1 объем поглотителя). HF из отходящего газа удаляют отмыванием содой. За 52,5 часа пропущено 528 *л* газа. Содержание F снижено до 3,2 ч. на 1 млн. Потемневший р-р $H_2SO_4$ принял прежнюю окраску и активность после добавки бисульфата Ce. Е. Соколова

**35447 П. Способ и аппаратура для получения синтез-газа из тяжелых углеводородов** (Procédé et appareillage pour la production de gaz de synthèse à partir d'hydrocarbures lourds) [Office Central de Chauffe Rationnelle et Soc. An., Manufactures de Produits Chimiques du Nord, Ets Kuhlmann]. Франц. пат. 1081814, 23.12.54 [Chimie et industrie, 1955, **74**, № 5, 955 (франц.)]

В реакционную зону (РЗ), нагретую до 1000°, впускают исходный углеводород, подогретый для обеспечения свободного истечения его в виде жидкой струи с линейной скоростью ~1 *м/сек*. Струю подвергают действию смеси водяного пара с т-рой 350—550° и чистого или разбавленного воздухом $O_2$, в случае надобности также подогретого, с линейной скоростью не менее 100 *м/сек*. Кол-во вводимого $O_2$ должно быть недостаточным для сжигания получаемых $H_2$ и CO. Соотношение $O_2/H_2O$ в смеси должно быть таким, чтобы теплота суммарной р-ции их с углеводородом была достаточной для нагрева РЗ и образующихся газов, по крайней мере, до 1100°. Газы, по мере их образования, направляют к месту использования З. Векслер

**35448 П. Метод и аппаратура для интенсификации пирогенетических химических реакций. М а л л е н, Ф е н н** (Method and apparatus for effecting pyrogenic chemical reactions. M u l l e n J a m e s W. II, F e n n J o h n B.) [Chemical Construction Corp.]. Канад. пат. 520164, 27.12.55

Метод заключается в непрерывном введении в удлиненную камеру горячих продуктов горения топлива (Т) и газообразного окислителя, подаваемых в таком соотношении, чтобы создать внутри камеры высокотемпературную зону, часть которой газообразные продукты горения проходят со звуковой скоростью. Углеводородный реагент вводится в указанную высокотемпературную зону, а продукты р-ции быстро охлаждаются. Затем продукты р-ции извлекаются из смеси их с продуктами горения. Т и окислитель могут сжигаться в спец. горелке. Продукты сгорания Т и окислителя могут также вводиться в реакционную зону при постоянном давлении не выше, чем половина давления сгорания. Если этот метод используется для произ-ва ацетилена, то в качестве реагента используется природный газ, а Т в смеси с кислородом сжигается в горелке. Ю. Коган

**35449 П. Усовершенствование аппаратуры для получения нефтяного газа** (Perfectionnements aux appareils de production de gaz d'huile) [Sté de Construction d'appareils pour Gaz à l'Eau & Gaz Industriels]. Франц. пат. 1079145, 25.11.54 [Chimie et industrie, 1955, **74**, № 5, 954 (франц.)]

В период нагрева или части этого периода в аппарат подают вместо газов сгорания горячий воздух. Это

позволяет сжигать в наилучших условиях коксовые отложения, которые образуются при крекинге углеводородов. Аппарат снабжен приспособлением для подогрева воздуха. А. Равикович

**35450 П. Контролируемое температурой разделение.** Торп, Хармс (Temperature-responsive decanting control. Thorp Kenneth E., Harms Lawrence W.) [Standard Oil Co.]. Пат. США 2728641, 27.12.55

При крекинге с псевдоожиженным катализатором (К) некоторое кол-во частиц его выносится из реактора и попадает в ректификационную колонну и далее переходит в состав шламового масла. Предложен метод возвращения К в цикл и аппарат для этого. Метод заключается в переводе шлама при т-ре 330—385° в сепарационную зону, где происходит гравитационное разделение его. Верхний обедненный слой отводится из верхней части зоны, а нижний слой, обогащенный К, насосом при т-ре 215—275° подается в реактор. Конц-ия откачиваемого шлама автоматически контролируется терморегулятором. При повышении ее шлам автоматически разбавляется циркуляционным газойлем. Аппарат для отделения масла из шлама и восстановления конц-ии К в смеси с топливом представляет комбинацию вертикально расположенного отстойника, устройства для ввода масляно-катализаторной пульпы в среднюю часть, устройства для возвращения масла с малым содержанием К из верхней части, приспособления для откачки конц. шлама из нижней части насосом и терморегулятора, с заранее установленной т-рой. О. Кальницкий

**35451 П. Метод регенерации отработанного катализатора при конверсии углеводородов.** Хеммингер (Method of regenerating fouled catalyst particles employed in the conversion of hydrocarbons. Hemminger Charles E.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2707701, 3.05.55

В процессе применяется тонко раздробленный материал, поддерживаемый в псевдоожиженном состоянии парами и газами. Осуществлен в двух аппаратах горизонтального секционирования, имеющих по 12 секций. В одном аппарате происходит конверсия, в другом регенерация отработанного катализатора. Сырье в конверсионную зону вводится в первой фазе под низ 8-й секции, в нижнюю часть под 12-ю секцию вводится пар. В регенератор в эти же секции соответственно вводится воздух и водяной пар. Конструктивно оба аппарата напоминают ректификационную колонну. Процесс непрерывный с сырьем нефтяного происхождения, парогазовая фаза движется снизу вверх, твердая фаза — наоборот. Улавливание мелочи происходит в циклонах. Регулировка т-ры в регенераторе происходит путем циркуляции охлаждающего агента, через расположенные в верхних секциях змеевики. Отходящие из верхней секции регенератора газы содержат незначительное кол-во $O_2$. О. Кальницкий

**35452 П. Регенерация платиновых катализаторов** (Rejuvenating platinum catalysts) [Standard Oil Co.]. Австрал. пат. 166035, 1.12.55

Для регенерации катализатора (К), содержащего Pt и (или) Pd, и деактивированного и закоксованного в процессе гидроформинга углеводородов, кокс выжигают из К с применением $O_2$-содержащего газа при т-ре несколько > 440°, но ниже точки спекания К, после чего К окисляют газом с парц. давлением $O_2$ ~0,4 *ат* при т-ре несколько > 510°, но ниже точки спекания К, в течение времени, достаточного для восстановления, в значительной степени, первоначальной активности, селективности и стабильности после обработки окисленного К газом, содержащим $H_2$, при т-ре гидроформинга. Е. Покровская

**35453 П. Регенерация твердых частиц.** Моюли, Хейгл (Regenerating solid particles. Muly William, Heigl John J.) [Standard Oil Development Co.]. Канад пат. 508022, 7.12.54

Процесс регенерации контактных частиц сжиганием горючих отложений в неплотном псевдоожиженном слое отличается ограничением скорости изменения содержания CO в зоне регенерации и снижением т-ры в зоне каждый раз, когда эта скорость превысит 0,1—0,2% в 1 мин. в период времени, больший, чем 2,5 мин., или когда содержание CO будет > 0,3% при скорости изменения, большей, чем 0,1% в 1 мин.; методом определения содержания CO при помощи ИК-облучения образца газа, выводимого из зоны регенерации. В. Кельцев

**35454 П. Процесс очистки** (Refining process) [Esso Research & Engineering Co]. Англ. пат. 735348, 17.08.55

Отработанный при очистке масел, содержащих сернистые соединения, р-р гипохлорита, содержащий едкую щелочь, обрабатывают $NH_3$ или соединением его выделяющим, напр. $NH_4Cl$, добавляемым в твердом виде или в р-ре. Смесь нагревают для перевода гипохлорита в хлорид. Полученный щел. р-р можно подмешивать к струе едкой щелочи для предварительной обработки дистиллатов. Обычно применяют гипохлориты Na или Ca, но допустимо применение соответствующих солей Al, Zn, Mn, Fe и Cu. Е. Покровская

**35455 П. Очистка сернистых минеральных масел.** Хог, Коме, Веда (Werkwijze voor het reffineren van koogkokende koolwaterstofoliën. Hoog Han, Koome Jacob, Weeda Krijn Arnout) [N. V. Batafsche Petroleum Maatschappij]. Голл. пат. 74348, 15.04.54 [Chem. Abstrs, 1954, 48, № 22, 14179—14180 (англ.)]

Минеральные масла, содержащие S, пропускают в жидком виде под давл. ⩾ 10 *ат* через неподвижный катализатор, устойчивый по отношению к S. Через зону р-ции пропускают $H_2$ или $H_2$-содержащий газ с такой скоростью, чтобы объем выходящих газов после охлаждения и удаления $H_2S$ составлял 250—500 *л* на 1 *кг* необработанного масла. Е. Покровская

**35456 П. Деасфальтизация остаточных масел.** Нокс (Process for the removal of the asphaltic constituents from residual oils. Knox William T., Jr) [Standard Oil Development Co.]. Пат. США 2700637, 25.01.55

При получении улучшенного сырья для крекинга масло, полученное при перегонке нефти до 460°, смешивают с маслом, предназначенным для повторного крекинга, кипящим > 454° и представляющим собою остаточный продукт каталитич. крекинга газойля, содержащего 10—15% высококипящих ароматич. углеводородов. Это последнее масло добавляют в таких кол-вах, чтобы отношение содержащихся в нем ароматич. углеводородов к асфальтовым в-вам в нефтяном остаточном масле лежало в пределах 3 : 1 — 2 : 1. Полученную смесь контактируют в противотоке с деасфальтирующим р-рителем из числа углеводородов $C_2$ — $C_5$ (пропаном). Е. Покровская

**35457 П. Разделение ароматических углеводородов экстракционной перегонкой с трехбромистым фосфором.** Нельсон (Separation of aromatic hydrocarbons by extractive distillation with phosphorous tribromide. Nelson William T.) (Phillips Petroleum Co.). Пат. США 2736691, 28.02.56

Предлагается способ разделения смесей близкокипящих ароматич. углеводородов (АУ) посредством экстракционной перегонки с $PBr_3$. Метод пригоден для разделения смеси моно- и полизамещ. АУ, напр., этилбензола (I) и *о*-, *м*- и *п*-ксилолов. Пример. Смесь I и *п*-ксилола состава 1 : 1 подвергается перегонке при 13 *мм* рт. ст. на колонке с 40 теоретич. тарелками в смеси с $PBr_3$ в кол-ве 30 *мл* на каждые 50 *мл* смеси

АУ. В оттоне при 135,2—136,8° (в пересчете на атмосферное давление) чистота I составила 81,3 об.%. $PBr_3$ из остатка и АУ выделяется экстракцией диметилсульфатом или фракционированной перегонкой (т. кип. 172,9°, $d_4^{16}$ 2,852). М. Энглин

**35458 П. Метод разделения продуктов синтеза углеводородов. Уайт** (Method for the recovery of hydrocarbon synthesis products. White Philip C.) [Standard Oil Co.]. Канад. пат. 518322, 8.11.55

Предложено усовершенствование метода разделения жидких продуктов синтеза (ПС), состоящих из углеводородов и кислородных соединений, получаемых при синтезе из CO и $H_2$ с Fe-катализатором, промотированным щелочью. Пары ПС предложено охлаждать до т-ры на 7—38° ниже т-ры кипения воды при парц. упругости ее в ПС. При этом произойдет частичная конденсация ПС и воды. Отделяют водн. слой и выделяют из конденсата при повышенной т-ре водн. фазу, содержащую незначительную долю кислородных соединений. Можно также сперва охладить пары ПС до т-ры, достаточной для эффективной конденсации высококипящих компонентов, но при которой не конденсируются водяные пары, содержащиеся в ПС, отделить конденсат и дальнейшее охлаждение неконденсировавшихся паров проводить как описано выше. М. Энглин

**35459 П. Разделение углеводородов методом адсорбции. Манн, Филберт** (Adsorption process for the separation of hydrocarbons. Manne Richard S., Filbert Bryson M.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2728800, 27.12.55

В процессе адсорбирования ароматич. углеводородов (АУ), сопровождаемом выделением теплоты адсорбции, пропускают при 38—49° 1-ю питающую смесь, содержащую АУ в кол-ве 5—20 об.% и неароматич. углеводороды (НАУ) в кол-ве 95—80 об.%, кипящие в пределах 38—399°, через слой силикагеля, адсорбирующего по преимуществу АУ, затем прекращают поступление 1-й смеси и через тот же слой силикагеля пропускают 2-ю питающую смесь, содержащую АУ в кол-ве 30—50 об.% и НАУ в кол-ве 70—50 об.%, кипящие в пределах 38—399° и имеющие т. кип., отличающуюся от т. кип. АУ и НАУ в 1-й смеси. 2-ю смесь пропускают при т-ре на 2,2—10,6° ниже т-ры прохождения 1-й смеси, так что АУ из 2-й смеси адсорбируются силикагелем предпочтительно, а АУ, ранее адсорбированные слоем силикагеля, десорбируются, таким образом компенсируя теплоту адсорбции упомянутых АУ. Г. Марголина

**35460 П. Процесс хроматографической адсорбции. Менг** (Chromatographic adsorption process. Meng Karl H.) [Eastman Kodak Co.]. Канад. пат. 508784, 4.01.55

Предложен метод хроматографич. разделения и извлечения компонентов смеси органич. в-в. Смесь растворяется в р-рителе и пропускается через хроматографич. колонну достаточной длины, разделенную на локализованные зоны. Компоненты смеси сорбируются в различных зонах колонны. Вымывание их производится из каждой зоны соответствующим р-рителем, который не пропускается через остальные зоны. Н. Кельцев

**35461 П. Способ отделения твердых веществ от их смеси с маслом** (Processes for separating solid substances from mixtures thereof with oil) [Naamlooze Vennootschap de Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Англ. пат. 734132, 27.07.55

Для отделения твердых в-в (ТВ) от их смеси с маслом (М) указанные в-ва контактируют с водн. вспомогательной жидкостью, имеющей более высокую диэлектрич. постоянную, чем масляная фаза и в значительной степени или полностью несмешивающаяся с М, и с поверхностноактивным в-вом, состоящим или содержащим Р-органич. соединение. Контакт проводят с временным образованием водно-масляной эмульсии, причем, угол Θ между направлением сил поверхностного натяжения γ на границе двух жидких фаз и поверхностью ТВ в условиях равновесия в точке соприкосновения этих 3 фаз, измеренный над масляной фазой, должен составлять менее 90°. При этом М отделяется от ТВ или же последние переходят во вспомогательную жидкую водн. фазу. Способ применим при выделении твердых углеводородов из масел (напр., при депарафинизации масел или выделении нафталина из каменноугольного дегтя), а также при выделении аддуктов углеводородов с мочевиной или тиомочевиной из масляной среды, в которой они образовались. Подходящими поверхностноактивными в-вами являются щел. соли диалкилфосфатов, напр., ди-3,5,5-триметилгексил- или ди-*н*-октилфосфата. Можно применить также, напр., гептадецил-9-сульфат. Обрабатываемую смесь ТВ и М можно смешать с р-рителем, растворяющим при рабочей т-ре М, но не ТВ. Если ТВ первоначально растворено в М, то этот р-р с добавлением или без добавления вышеупомянутого р-рителя охлаждают так, что образуется фаза М или М и р-рителя, содержащая твердую фазу. Вместе с поверхностноактивным в-вом можно применять деэмульгатор, препятствующий образованию стойкой эмульсии, не снижая действия поверхностноактивного в-ва. Добавлением, напр., р-ра NaOH pH водн. вспомогательной жидкости предпочтительно поддерживают равным 7. Пример: депарифинизацию парафинистого дистиллата, содержащего в некоторых случаях дихлорэтан или смесь бензола и метилэтилкетона в качестве р-рителя, проводят перемешиванием с водн. р-ром Na-солей вышеуказанных фосфатов до образования эмульсии; при расслаивании парафин переходит в водн. фазу. В некоторых случаях к воде добавляют этиленгликоль или диэмульгатор Triton X-770 (алкарилсульфонат замещ. полиэтиленоксидом). Е. Покровская

**35462 П. Аппарат для получения парафина в виде чешуек. Холл** (Wax flaker. Hall Chester L.) [Sun Oil Co.]. Канад. пат. 511898, 12.04.55

Аппарат для получения парафина в виде чешуек состоит из ванны, приспособленной для поддержания парафина в расплавленном состоянии; соединенного с ванной вращающегося цилиндрич. барабана, на поверхности которого поддерживается низкая т-ра для того, чтобы расплавленный парафин затвердевал при контакте с поверхностью барабана; множества трубок, расположенных таким образом, чтобы разбрызгивать парафин на поверхность барабана по выходе его из ванны (парафин при этом застывает в виде пленки); скребка, удаляющего слой застывшего парафина с поверхности барабана; соединенной со скребком зубчатой дробилки и приспособления для резания парафина на мелкие чешуйки. Г. Марголина

**35463 П. Крекинг петролатума в жидкой и паровой фазе. Вильсон, Бейнс, Смит, Нелсон** (Process of petrolatum cracking in liquid and vapor phase. Wilson Howard L., Banes Fred W., Smith Brook I., Nelson Joseph F.) [Esso Research and Engng Co.]. Пат. США 2736685, 28.02.56

Описывается жидкофазный (ЖФК) и парофазный (ПФК) крекинг петролатума (П) с целью получения с высоким выходом α-олефинов $C_9$—$C_{19}$. Не содержащий смоляных остатков П с т. кип. > 345° (S > 0,1 вес.%) подвергается ЖФК при 400—510° и времени контакта 6,6—8 сек. до глубины превращения 12—20 вес.%. Продукты ЖФК впрыскиваются в ток перегретого до 540° водяного пара при входе его в зону ПФК. Смесь проходит указанную зону, нагреваемую до 540—680° с такой скоростью, чтобы крекинг

остатка П составлял 25—45%. На 1 моль П рекомендуется вводить 2—6 моля водяного пара. Парц. давление крекируемых продуктов может быть 0,7—1,4 *ат*. Продукты ПФК ректифицируют и выделяют фракцию $C_9 - C_{19}$. Рекомендуется также продукты ПФК смешивать со свежей порцией П, отгонять фракцию до 345°, а остаток крекировать в условиях ЖФК и из продукта выделять олефины. Пример: ЖФК проводится при 400—496° и времени контакта 6,6 сек., а ПФК при 496° и 2,27 сек. Перегретый пар вводится с т-рой 565°. Т-ра и парц. давление углеводородов на выходе 595° и 0,4 *ат*. Конверсия за проход 35 вес.%. В продуктах крекинга содержится 48,8 вес.% фракции $C_9 - C_{19}$.
М. Энглин

**35464 П. Способ выделения и очистки ацетилена из газов пиролиза углеводородов. Браковье, Рига** (Process for the concentration and purification of acetylene in hydrocarbon pyrolysis gases. Braconier Fredéric F. A., Riga Jean J. L. E.) [Soc. Belge de l'Azote et des Produits Chimiques du Marly]. Канад. пат. 517926, 25.10.55

Способ выделения и очистки $C_2H_2$ (I), содержащегося в газовой смеси (ГС), образующейся при пиролизе углеводородов (УВ), заключается в очистке ГС от пыли, $CO_2$, ароматич. УВ и водяного пара; затем I и его гомологи селективно абсорбируются из ГС жидким $NH_3$ при низкой т-ре и атмосферном давлении. Остаточная ГС используется путем теплообмена со свежей ГС, уже обеспыленной и освобожденной от $CO_2$, для выделения из последней ароматич. УВ и водяного пара; затем отмывается от $NH_3$ водою. Аммиачный р-р используется для отделения $CO_2$ из исходной ГС. Р-р I и его гомологов в $NH_3$ разделяется перегонкой при давл. 10—25 *атм* на головную фракцию, состоящую исключительно из I и части увлеченного $NH_3$, и хвостовую фракцию, состоящую из р-ра гомологов I в $NH_3$. Обе фракции затем освобождаются от $NH_3$ отмывкой водой и к-тами. По другому варианту $NH_3$, увлеченный остаточными газами при абсорбции I, а также I при перегонке под давлением р-ра I и его гомологов в жидком $NH_3$, абсорбируется р-ром нитрита аммония.
Г. Марголина

**35465 П. Процесс и аппаратура для производства сажи** (Process and apparatus for producing carbon black) [Cabot, Inc.]. Англ. пат. 733735, 20.07.55

Произ-во сажи путем впрыскивания нефтяных углеводородов (НУ) в тонкораспыленном виде в теплоизолированную печь и окружения их турбулентной зоной горения, получаемой посредством сжигания в окружающем потоке воздуха горючего газа, вводимого в печь через множество отверстий, расположенных вокруг ввода НУ. Реакционная камера делится кольцевой перегородкой (КП) на 2 секции. Положение КП таково, что горящие газы отклоняются от нее и концентрируются на распыленном НУ, а реакционные пары поступают далее во 2-ю секцию, где р-ция заканчивается. КП может быть выполнена в виде отдельной детали, чтобы обеспечить подгонку расстояния КП от ввода НУ.
В. Шацкий

**35466 П. Способ и аппаратура для производства сажи из ацетилена или смесей ацетилена с другими углеводородами.** (Procédé et dispositif pour la fabrication de noir de fumée à partir d'acétylène ou de mélanges d'acétylène et d'autres hydrocarbures. [Knapsack-Griesheim A.-G.]. Франц. пат. 1098845, 22.08.55 [Teintex, 1956, 21, № 2, 149 (франц.)]

Получение сажи из углеводородов, в частности из $C_2H_2$ и его смесей с другими углеводородами, достигается разложением их под давлением. Отличием метода является разгрузка реакционного аппарата действием давления водорода, образовавшегося при разложении углеводородов и находящегося над осевшей сажей; для этой цели, непосредственно после разложения углеводородов, или спустя короткий период, необходимый для отложения сажи, быстро открывается приспособление для выхода, причем охлаждение смеси углеводородов и сажи производится в холодильнике, расположенном внизу реакционного аппарата. По одному из вариантов способа, не применяя спец. приемов, можно достигнуть желаемого объемного веса сажи изменением размера отверстия разгрузочного приспособления или с помощью форсунок, заслонок и других устройств в трубопроводе для разгрузки.
Н. Гаврилов

**35467 П. Аппаратура для производства сажи** (Apparatus for producing carbon black). [United Carbon Co., Inc., Maryland]. Англ. пат. 738346, 12.10.55

Углеводороды в виде газов и паров вводятся через инжектор в смесительную камеру, куда поступает воздух через перфорированные перегородки и кольцевой проход в виде большого числа потоков. Камера имеет горловину в форме усеченного конуса, обеспечивающую нужную степень смешения газов перед поступлением в камеру сгорания (КС). Качество получаемой сажи контролируется регулировкой положения инжектора по отношению к этой горловине и положения кольцевой перегородки в КС. Для охлаждения горючей смеси через спец. трубку в КС можно вводить газ.
В. Шацкий

**35468 П. Способ производства сажи** (Process for the manufacture of carbon black) [Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt Vorm. Roessler]. Англ. пат. 738068, 5.10.55

Углеводород в виде газа или пара и газ, содержащий $O_2$, вводятся (один из них тангенциально) в «вихревую» камеру горелки (Г), где они тщательно перемешиваются. Образующаяся турбулентная смесь пропускается через направляющие элементы, которые состоят из пластин, расположенных в виде звезды и смещенных вокруг своей оси на некоторый угол по отношению к предыдущему элементу. Выходящая из Г в ламинарном потоке смесь сгорает, образуя сажу и газообразные продукты, которые отводят из зоны р-ции и затем выделяют сажу. Отложение углерода в Г предотвращается подачей через трубку, окружающую Г, воздуха или же при использовании средств механич. очистки.
В. Шацкий

**35469 П. Синтез углеводородов. Холдер** (Hydrocarbon synthesis. Holder Clinton H.) [Esso Research and Engineering Co.]. Канд. пат. 518757, 22.11.55

Способ выделения кислородных соединений (КС) из продуктов синтеза из $H_2$ и CO. Водн. слой отделяют от конденсата и разгоняют по крайней мере на две фракции: легкую с т-рой кипения ниже т-ры кипения воды и тяжелую, содержащую почти всю воду и вышекипящие КС, затем экстрагируют основное кол-во нейтр. КС из неводн. фазы конденсата тяжелой фракцией.
Г. Марголина

**35470 П. Синтез углеводородов. Сьюмерфорд, Бакман** (Hydrocarbon synthesis. Sumerford Simpson D., Buchman Fred J.) [Esso Research and Engineering Co.]. Канад. пат. 518759, 22.11.55

Метод синтеза углеводородов и кислородсодержащих соединений из CO и $H_2$ с Fe-катализатором в псевдоожиженном состоянии отличается тем, что в реакционной зоне в начальный период поддерживают более высокие т-ру, давление (напр., $> 24$ *ат*) и отношение $H_2 : CO$ (напр., $> 2$) при высоком парц. давлении $H_2$ (напр., 10—30 *ат*) до тех пор, пока катализатор пребывает в устойчивом против фрагментации состоянии. Затем спускают отношение $H_2 : CO$ в исходном газе ниже 2, но сохраняют упомянутое выше общее давление.
Г. Марголина

**35471 П. Каталитическая гидрогенизация. Вестердаль, Сайкс, Маттокс** (Catalytic hydrogenation. Vesterdal Hans G., Sykes Harry J., Mattox William J.) [Esso Research and Engineering Co.]. Канад. пат. 518760, 22.11.55

Способ получения ценных продуктов из CO и $H_2$ в присутствии Fe-катализатора. Процесс ведут при т-рах 288—400°, давл. 14—46 *ат* и отношении $H_2$ : CO—0.8—3 : 1 на катализаторе, полученном пропиткой 0,2—1,0% карбонила Fe измельченного цинкалюминиевого шпинеля, содержащего от 0,5 до 10% $K_2CO_3$. Катализатор может быть приготовлен пропусканием смеси паров карбонила Fe с газом, не содержащим кислорода, снизу вверх через плотную турбулентную массу псевдоожиженного шпинеля, содержащего $K_2CO_3$, при т-ре 200—540°. Катализатор может находиться в форме плотного турбулентного слоя, будучи размельченным до размера частиц 20—200 μ. Псевдоожиженное состояние при этом осуществляется реакционными газами и продуктами р-ции при скорости 0,09—0,9 *м/сек*, при плотности слоя 480—1600 *кг/м³*.
Н. Кельцев

**35472 П. Синтез углеводородов из окиси углерода и водорода. Бек, Сенсел, Миллендорф** (Hydrocarbon synthesis from carbon monoxide and hydrogen. Beck Roland A., Sensel Eugene E., Millendorf Alfred J.) [Texaco Development Corp.]. Канад пат. 517683, 18.10.55

Синтез углеводородов (У) из CO и $H_2$ проводят при повышенной т-ре в присутствии катализатора (К). Селективность К в отношении получения жидких У повышается при добавке небольшого кол-ва щел. металла (ЩМ), но проявляет тенденцию к уменьшению в процессе работы К. Рекомендуется применять К, содержащий металл группы железа, напр. Co, без добавки ЩМ или с добавкой менее 3% его по отношению к Co-металлу; добавку ЩМ проводят после некоторого периода работы К при одновременном повышении т-ры.
Г. Марголина

**35473 П. Превращение синтетических углеводородов, содержащих кислородные соединения, в углеводороды с высоким октановым числом. Грехэм** (Conversion of synthetic hydrocarbons containing oxygenated compounds to hydrocarbons of high octane value. Grahame James H.) [Texaco Development Corp.]. Канад. пат. 518608, 15.11.55

Полученные при взаимодействии CO и $H_2$ в присутствии Fe-катализатора при 260—370° и давл. 11—38 *ат* углеводороды выдерживают при 95—150° и давл. 11—38 *ат*; углеводородную часть конденсата отделяют от водной и разгоняют. Фракцию с т. кип. 38—330° в паровой фазе пропускают при 370—480° над катализатором, состоящим из $Al_2O_3$, боксита или фуллеровой земли с объемной скоростью 1—10 объемов жидких углеводородов на объем катализатора в час. Углеводородную часть конденсата можно пропустить над катализатором, содержащим $Al_2O_3$, без фракционирования. Т-ра должна быть ниже т-ры крекинга, но быть достаточной для изомеризации ненасыщ. углеводородов, с перемещением двойной связи.
Г. Марголина

**35474 П. Стабилизация цвета топлив. Андресс** (Color stabilization in fuel oils. Andress Harry J., Jr.) [Socony-Vacuum Oil Co., Inc.]. Пат. США 2701187, 1.02.55

Присадкой к дистиллатным топливам, действующей в небольших кол-вах как ингибитор смолообразования, является: формальдимин (замещ.) с ф-лой $H-CH_2-C(CH_3)_2]_nN=CH_2$, где $n \sim 1,6$; смесь формальдиминов этого типа; формальдимин с ф-лой $(NR=CH_2)_3$, где R — алифатич. моновалентный углеводородный радикал нормального строения с ∼ 8—18 атомами C: смесь формальдиминов этого типа.
М. Щекина

**35475 П. Смазочные материалы** (Lubrifiants) [Chemische Werke Huls G. m. b. H.]. Франц. пат. 1082267 28.12.54 [Chimie et industrie, 1955, **74**, № 5, 957 (франц.)]

Патентуются смазочные материалы на основе минер. масла, содержащие органич. нитросоединения и дву- или многосернистые ксантогенаты, растворимые в жирах.
Е. Покровская

**35476 П. Смазочная композиция. Орозко** (Lubricating composition. Orozco Gilbert H.) [The Pennsylvania Salt Manufacturing Co.]. Пат. США 2719824, 4.10.55

Предложен состав для покрытия в смеси с водой металлич. болванок, на поверхности которых он образует прилипающую сухую гомог. смазывающую и защитную пленку. В состав входят в основном следующие компоненты: 10—30 ч. растворимого в воде сильнощел. мыла с т. пл. ⩾ 36°; 70—90 ч. растворимого в воде неорганич. продукта, выделяющего воду и образующего стекловидную массу, в большей части состоящего из бората щел. металла; 0,5—5 ч. связующего и пластифицирующего агента из числа нижеследующих: а) комбинированный связующий и пластифицирующий продукт в виде по меньшей мере одного соединения, представляющего собой сульфированное растительное масло, сульфированный животный жир или сульфированную непредельную жирную к-ту, выделенную из масла животного или растительного происхождения; б) связующий и пластифицирующий продукт в виде ⩾2 соединений, из которых хотя бы одно принадлежит к соединениям следующих двух групп: 1) связующий агент — поверхностноактивная растворимая в воде щел. соль органич. соединения, содержащего сульфогруппу; 2) пластифицирующий агент — масло растительного или животного происхождения.
Е. Покровская

**35477 П. Ингибитор для моторных масел. Сайферс, Муди** (Motor oil inhibitor. Cyphers Elmer B., Moody Leonard E.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2716089, 23.08.55

Смазочный состав для работы при высокой т-ре состоит из минер. смазочного масла с присадкой, прибавляемой в кол-ве 0,01—5,0 вес.% на весь состав, достаточном для предотвращения коксообразования. Эта присадка представляет собой Sb-соль дитиокарбаминовой к-ты с двумя углеводородными радикалами $C_1$—$C_{20}$ при атоме N, имеющей ф-лу $[(R)_2N-C(=S)S]_x^-Sb$, где R — углеводородные радикалы $C_1$—$C_{20}$ (напр., два бутильных радикала), $x$ — валентность Sb.
Е. Покровская

**35478 П. Ингибиторы коррозии. Джолли** (Soluble oil rust inhibitors. Jolly Samuel E.) [Sun Oil Co.]. Пат. США 2708660, 17.05.55

К минер. маслу, способному давать стабильную эмульсию в воде и содержащему эмульсирующий агент, добавляется присадка — ингибитор коррозии, представляющая: 1) соль 2-меркаптотиазола, которым может быть меркаптобензотиазол и соединения, имеющие ф-лу: $S-C(R^4)=C(R^3)N=C-SH$ (S и C замкнуты в цикл), где $R^3$ и $R^4$ могут быть. H или низшими алкильными радикалами, и 2) соль имидазолина, имеющего ф-лу: $R-C=N-CH(R^2)-CH(R^2)-N(R')$ (C и N(R') замкнуты в цикл), где R является углеводородным радикалом алифатич. природной жирной к-ты. Указанный радикал имеет 8—20 атомов C, R′ является радикалом, имеющим мол. вес < 75, и может состоять из H, алкильных, оксиалкильных и аминоалкильных групп; $R^2$ — H или алкил. Ингибитором коррозии могут быть смеси имидазолина и меркаптида щел. или щел.-зем. металла 2-меркаптотиазола.
Л. Едемский

**35479 П. Синтетическое изоляционное масло. Робинсон** (Synthetic insulating oil. Robinson Preston). Канад. пат. 512118, 19.04.55

Композиция представляет собой жидкий ненасыщ. сополимер смеси олефинов и диолефинов при содержании 0,5—10% диолефинов от веса олефинов (напр., изобутилена), имеющий средний мол. в. 1200—4200 (или 2800—3500), иодное число 20—70 (или 30—50) и т. заст. < —40°. Полимеризацию проводят при 0—100°, в присутствии углеводородного разбавителя парафинового ряда и катализатора Фриделя — Крафтса. Ю. Васильев

---

**См. также:** Анализ нефти 34778. Процессы в нефтепереработке 36546. Каталитич. процессы 36560; 36562. Обезвоживание 36616. Разделение смесей 36594. Горение газов 34042. Коррозия 36480, 36505, 36506. Нефтеперегонное оборудование 36545, 36547

## ПРОМЫШЛЕННЫЙ ОРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ

Редакторы *С. З. Тайц, Б. П. Фабричный*

**35480. Реакция Фриделя — Крафтса. Нелсон** (Friedel — Crafts reactions. Nelson K. LeRoi), Industr. and Engng. Chem., 1956, 48, № 9, Part 2, 1670—1694 (англ.)

Обзор журнальной и патентной литературы за 1951—1955 гг. по применению р-ции Фриделя — Крафтса в различных процессах. В таблицах приведено 836 хим. р-ций с ссылками на литературные источники; библ. 796 назв. Я. Кантор

**35481. Сульфирование и сульфатирование. Гилберт, Джонс** (Sulfonation and sulfation. Gilbert Everett E., Jones E. Paul), Industr. and Engng Chem., 1956, 48, № 9, Part 2, 1658—1669 (англ.)

Обзор журнальной и патентной литературы за 1948—1955 гг. по сульфированию и сульфатированию ациклич., алициклич., ароматич. и гетероциклич. соединений и отдельно в области нефти и лигнина Библ. 266 назв. Я. Кантор

**35482. Ацетилен. Хейдеман** (Vom Azetylen. Heidemann Achim), Urania (Jena), 1955, 18, № 12, 468—475 (нем.)

Общие сведения по способам получения и применению $C_2H_2$. Б. Э.

**35483. Производство и выделение этилена. Корнелл, Литчфилд, Вон** (Manufacture and distribution of ethylene. Cornell P. W., Litchfield W. H., Vaughan H. M.), Petrol. Engr, 1954, 26, № 12, C-34-C-35, C-37-C-38, C-40-C-41 (англ.)

Краткий обзор промышленного получения этилена (I) в США. I получают крекингом $C_2H_6$, очищ. от $C_3H_8$, и последующим фракционированием. I хранят в сборниках, находящихся или при высоком давлении при нормальной т-ре, или при нормальном давлении при низкой т-ре, или в комбинированных условиях. Произ-во I связано с большой затратой энергии и состоит из следующих основных стадий: синтез I путем термич. крекинга, очистка I от воды, $C_2H_2$, $CO_2$ и S и выделение I ректификацией (отделение $CH_4$ и $C_2H_6$ и разделение остатка на I и топочные газы). В. Уфимцев

**35484. Методы выделения, очистки и анализа бутадиена. Иноуэ, Хираи, Фурукава** (ブタジエンの分離精製および分析法. 井上良三, 平井直兄, 古川淳), 大阪工業技術試験所季報, Осака когё гидзюцу сикэнсё кихо, Bull. Osaka Industr. Res. Inst., 1956, 7, № 1, 42—53 (япон.)

Обзор. Библ. 84 назв. Б. Ф.

**35485. Нитрование толуола нитрующей смесью Браннек, Коби** (Mixed acid nitration of toluene. Brennecke Henry M., Kobe Kenneth A.), Industr. and Engng. Chem., 1956, 48, № 8, 1298—1304 (англ.)

Исследовано непрерывное нитрование толуола нитрующей смесью в миниатюрном реакторе (объем 1,26 *мл*) из нержавеющей стали и изучено влияние на р-цию различных условий. Механизм нитрования с участием иона нитрония является действительным при применении смесей, содержащих > 30 мол. % $H_2SO_4$, но непригоден для более слабых конц-ий. Изучены влияние состава органич. фазы, конц. $HNO_3$ и общей кислотности. Внесены уточнения в данные предшествующих исследователей. В. Уфимцев

**35486. Кинетика нитрования толуола. Бардун, Коби** (Toluene nitration kinetics. Barduhn Allen J., Kobe Kenneth A.), Industr., and Engng Chem., 1956, 48, № 8, 1305—1315 (англ.)

Исследована кинетика нитрования толуола (I) в 2-*л* реакторе смесями $NHO_3$ и $H_2SO_4$ при непрерывном нитровании, определены скорости р-ции, зависимость их от интенсивности перемешивания и распределения $HNO_3$ между органич. и кислотной фазами. Приведены скорости нитрования I при 35° в зависимости от скорости перемешивания мешалкой, делающей от 1000 до 2175 об/мин, состава нитрующей смеси и распределения $HNO_3$ между фазами. Определена теплота р-ции нитрования I до смеси изомерных мононитротолуолов, равная 35,2 *ккал/г-моль*. В. Уфимцев

**35487. Пути синтеза диметилового эфира терефталевой кислоты. Артемьев А. А., Хайлов В. С.,** Хим. наука и пром-сть, 1956, 1, № 1, 22—31

Обзор. Библ. 87 назв. Н. Любошиц

---

**35488 К. Получение акриловой кислоты и акрилатов. Крепушка** (Akrilsav éş akrilátók előállítáşa. Krepuska Janos. Mérnöki Továbbkepző Int. Budapest, 1955, 150 l., 30 ft.). (венг.)

---

**35489 П. Получение бутадиена. Голмар** (Production of butadiene Gollmar Herbert A.) [Koppers Co. Inc]. Канад. пат. 506141, 28.09.54

Выделение чистого бутадиена (I) из продуктов пиролиза циклогексана осуществляют селективной абсорбцией I из отходящей парогазовой смеси (ПС) продуктов пиролиза холодной смесью ~ 1 : 4 $C_6H_6$ и $C_6H_{12}$ ($C_6H_6$ добавляют для снижения т-ры застывания $C_6H_{12}$). ПС ($C_6H_6$, $C_6H_{12}$, $C_2H_4$ и газы) сжимают и охлаждают до застывания $C_6H_6$ и $C_6H_{12}$, $C_2H_4$ и др. отходят в газовой фазе. Р-р I в $C_6H_6 + C_6H_{12}$, отходящий из абсорбера, подают в верхнюю часть ректификационной колонны (давл. 1 *ат*), где получают легкую фракцию I и кипящих ниже I углеводородов, среднюю фракцию (I + $C_6H_{12}$) и кубовый остаток ($C_6H_6 + C_6H_{12}$). Из средней фракции отгоняют чистый I. Выделенные смеси абсорбента ($C_6H_6 + C_6H_{12}$) возвращаются в процесс. Н. Путов

**35490 П. Полимеризация олефинов. Хейс** (Polymerization of olefins. Hays George E.) [Phillips Petroleum. Co.]. Пат. США 2694002, 9.11.54

Способ полимеризации олефинов с 3—5 атомами С состоит в пропускании олефина, предварительно подогретого до ~ 177°, над $Al_2O_3$ в первой зоне полимеризации (давл. 70 *ат*, степень конверсии 40—60%), а затем в тех же условиях над твердой $H_3PO_4$ с общей степенью конверсии 75—90% и последующим выделением полимера, состоящего в основном из олефинов с 8—12 атомами С. В. Смит

**35491 П. Способ получения монохлоралкилов. Гейзер, Коллинг** (Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Alkylmonochloriden. Geiser Nikolaus, Kolling Helmut) [Ruhrchemie Akt.-

Ges.] Пат. ФРГ 896940, 16.11.53 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 23, 5416 (нем.)]

Монохлоралкилы получают р-цией жидких при низких т-рах олефинов или олефинсодержащих углеводородов с HCl при т-ре $< 100°$ в присутствии $ZnCl_2$. Способ отличается тем, что р-цию проводят при нормальном или повышенном давлении в присутствии продуктов присоединения $ZnCl_2$ к углеводородам (напр., $ZnCl_2$ + контактное масло) или водн. р-ров $ZnCl_2$, которые содержат $> 50\%$ (лучше 60—80%) $ZnCl_2$. Б. Фабричный

**35492 П. Способ получения практически безводного винилхлорида. Келлер, Пфафф, Кальтшмитт** (Forfarande för framställning av praktiskt taget vattenfri vinylklorid. Keller R., Pfaff P., Kaltschmitt H.) [Badische Anilin & Soda-Fabrik.] Швед. пат. 149648, 19.04.55

Неочищенный влажный винилхлорид (I) охлаждают до т-ры $\sim 0°$, отделяют сконденсировавшуюся при этом основную массу воды и затем I перегоняют в присутствии в-ва, способного смешиваться с водой или с I и водой, которое понижает т-ру замерзания воды. В. Пахомов

**35493 П. Способ производства перхлорбутадиена. Гудлицкий** (Způsob výroby perchlorbutadienu. Hudlický Miloš). Чехосл. пат. 83759, 3.01.55

Перхлорбутадиен (I) получают, действуя на 1,3-дихлорбутилен избытком $Cl_2$ при 400—500°. 74 *г* 1,3-дихлорбутилена-2 вместе с избытком $Cl_2$ (молярное отношение 1 : 10) пропускают через стеклянную трубку, нагретую до 475°, при 1 *ата* с такой скоростью, чтобы время контакта было 5—6 сек. В процессе р-ции в незначительной степени происходит пиролиз с выделением С, и хлоринолиз, в результате которого получается гексахлорэтан. Главным продуктом р-ции является I, конденсирующийся после выхода из печи в сосуде, охлаждаемом водой. Получают 145 *г* черной жидкости, содержащей $Cl_2$, которую очищают перегонкой с водяным паром из щел. среды. Получают 118 *г* бледножелтого масла, которое после сушки перегоняется при 208—211°. Выход чистого I 72,5%. И. Елинек

**35494 П. Способ получения фторсодержащих алифатических ненасыщенных углеводородов** (Hydrocarbures aliphatiques non saturés contenant du fluor et leur procédé de préparation) [Farbwerke Hoechst, vormals Meister Lucius & Brüning]. Франц. пат. 1058345, 16.03.54 [(Chem. Zbl., 1955, 126, № 16, 3730 (нем.)]

Алифатические и алициклич. ненасыщ. F-содержащие углеводороды получают из соответствующих ненасыщ. в-в, содержащих $\geqslant 2$ вицинальных атомов галоида, отличного от F, действием Fe-порошка в р-рителе, напр., $CH_3OH$. $CF_2ClCFCl_2 \rightarrow CF_2 = CFCl$; $(CFCl_2)_2 \rightarrow CFCl{=}CFCl$; $CCl_2HCF_2Cl \rightarrow CF_2{=}CHCl$. Б. Дяткин

**35495 П. Способ каталитического гидрирования окиси углерода, обеспечивающий высокий выход кислородсодержащих соединений. Роттиг** (Verfahren zur Katalytischen Kohlenoxydhydrierung mit hoher Ausbeute an sauerstoffhaltigen Kohlenstoffverbindungen. Rottig Walter [Ruhrchemie A.-G.]. Пат. ФРГ 911848, 20.05.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 31, 7313—7314 (нем.)]

Способ каталитич. гидрирования CO, обеспечивающий высокий выход кислородсодержащих соединений, из газов, содержащих в частности $> 1{,}5$ объемов $H_2$ на 1 объем CO, в присутствии Fe-катализатора при 10—100 (в частности 10—30) *ат*, заключается в том, что при 150—180° через 1 объем катализатора в 1 час. пропускают $< 30$ (лучше 10—20) объемов свежего синтез-газа (в пересчете на давл. 760 *мм* рт. ст. и 0°). Катализатор должен содержать 50—90% металлич. Fe и подвергаться активированию посредством металлич. окислов, не восстанавливаемых в условиях синтеза (окиси Cr, Zn, Ce, Mn, V, Mo). Осаждением при pH 9,1, промывкой пропиткой $K_2CO_3$ (5% $K_2O$, считая на Fe) и восстановлением получают катализатор, который после сушки содержит до 70% Fe. Полученный катализатор, состоящий из 100 ч. Fe, 10 ч. Cu и 10 ч. кизельгура, используют для превращения синтез-газа, содержащего 41,2 об. % CO и 50,8% об. % $H_2$, при 165° и 20 *ат* с часовой скоростью 10 *нм*³ газа на 1 *нм*³ катализатора. При 60%-ном превращении получают продукт, жидкая часть которого состоит на 75% из кислородсодержащих соединений (в частности, спирты с 1—19 атомами С). Б. Энглин

**35496 П. Производство сложных эфиров азотной кислоты. Лейн** (Production of nitric acid esters of higher alcohols and glycols. Lane E. S.) [National Research Development Corp.]. Англ. пат. 713329, 11.08.54 [J. Appl. Chem., 1955, 5, № 3, i408 (англ.)]

Неочищ. продукт, полученный этерификацией спирта или гликоля, содержащих $\geqslant 9$ атомов С, напр. 3,5,5-триметилгексанола, $C_{12}H_{25}OH$, $C_{16}H_{33}OH$, $C_{18}H_{37}OH$, $HO(CH_2)_{10}OH$ или $HO(CH_2)_{12}OH$, дымящей $HNO_3$ в присутствии $(CH_3CO)_2O$ при т-ре $< 10°$ (с последующим нагреванием, напр. до 20°), можно превратить в продукт, пригодный для применения, без помощи перегонки. Для этого неочищ. нитраты промывают $CH_3OH$ ($\geqslant 10$ объемн. ч.) с целью удаления примесей. 84 *г* $C_{12}H_{25}OH$ прибавляют 2 часа при 5—10° к смеси 25,4 *мл* дымящей $HNO_3$ и 56,4 *мл* $(CH_3CO)_2O$, а затем, после нагревания до 20°, добавляют 330 *мл* воды и огранич. слой промывают $CH_3OH$ (3 раза по 15 *мл*). Получают 107 *г* продукта удовлетворительного качества. Л. Герман

**35497 П. Способ получения 2-этилгексаналя. Ротхас** (Verfahren zur Herstellung von 2-Äthylhexanal. Rothhaas Alexander) [Badische Anilin-& Soda-Fabrik A.-G.].Пат. ФРГ 943406, 17.05.56

Пары *н*-$C_3H_7COH$ (I) и (или) кротонового альдегида (II) пропускают вместе с $H_2$ при 50—200° над катализатором (Pd, осажденный на силикагеле). Над 1,5 *л* катализатора, содержащего 0,08% Pd, циркулируют ежечасно $\sim 500$ *л* $H_2$, к которому примешано 30 *г* I. Отходящие газы охлаждают, при фракционированной перегонке конденсата наряду с 75—80% I получают 15—20% 2-этилгексаналя (III), т. кип. 162°, выход 70—80%, считая на вошедший в р-цию I. Если в циркулирующий газ вводят только 5—10 *г* I, то выход III составляет $\sim 30\%$ от веса конденсата. Аналогичные результаты получают, если вместо чистого I берут смесь I с II (отношение 1 : 1). При ежечасном введении 5—10 *г* этой смеси продукт р-ции содержит 30—40% II и $\sim 60\%$ I. При циркуляции над тем же катализатором 500 *л* $H_2$, к которому ежесуточно добавляют 0,5—1,0 *кг* II, и 1 *л* катализатора фракционированием конденсата получают 50% III и 50% I; последний, в случае надобности вместе со свежим II, можно повторно вводить в процесс. I является промежуточным продуктом, особенно для получения р-рителей и пластич. масс. В. Красева

**35498 П. Способ получения α-кетоспиртов. Виман, Мамлок** (Procédé de préparation α'α-cétols. Wiemann J., Mamlok L., m-me) [Centre National de la Recherche Scientifiques]. Франц. пат. 1099096, 30.08.55 [Chimie et industrie, 1956, 76, № 1, 94 (франц.)

Кетон и сложный эфир подвергают восстановительной конденсации в безводн. среде и инертной атмосфере в присутствии тонкоизмельченного Na в соответствующем нейтр. р-рителе. Реакционную смесь энергично перемешивают при т-ре, зависящей от исходных в-в. Для выделения кетоспирта реакционную смесь обрабатывают подкисленной водой, отделяют органич.

слой, промывают его водой, отгоняют р-ритель, маслянистый остаток перегоняют и фракцию, содержащую кетоспирт, подвергают дробной перегонке. При необходимости продукт очищают. Я. Кантор

**35499 П. Способ получения пинакона. Хаберланд** (Verfahren zur Herstellung von Pinakon. Haberland Hans) [Farbenfabriken Bayer]. Пат. ФРГ 890643, 21.09.53. [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 23, 5418 (нем.)]

Пинакон получают восстановлением водн. р-ра ацетона. Способ характеризуется тем, что восстановление проводят в электролитич. ячейке, где происходит разложение амальгамы щел. металла, образующейся при электролизе хлорида щел. металла по амальгамному способу. Б. Фабричный

**35500 П. Производство кислородсодержащих соединений. Друитт** (Manufacture of organic compounds. Drewitt James G. N.) [Camille Dreyfus]. Канад. пат. 520154, 27.12.55

Алифатические соединения, содержащие кислород, получают действием $O_2$ на уксуснокислый эфир спирта, содержащего 2—4 атома C, в присутствии катализатора окисления при повышенных т-ре и давлении; при этом получают $CH_3COOH$ и в результате окисления алкильной группы эфира продукт ф-лы $RCOR'$, где $R — CH_3$, $C_2H_5$ или $C_3H_7$, $R' — CH_3$ или OH. Способ произ-ва $CH_3COOH$ состоит в окислении этилацетата $O_2$ в присутствии нафтената Co, который берут в кол-ве 0,5—5% от веса окисляемого эфира, при 125—300° и давлении $O_2$ 7—35 *ат*; при этом получают > 1 моля $CH_3COOH$ на каждый моль взятого в р-цию эфира. И. Шалавина

**35501 П. Получение дегидрацетовой кислоты. Накамура, Иситодани** (デヒドロ酢酸の製造法．中村正三，石戸谷茂生）[日本合成化學工業株式會社, Nihon Gosei Kagaku Kogyo Kabushiki kaisha]. Япон. пат. 1884, 22.03.55

Дегидрацетовую к-ту (I) получают из ацетоуксусного эфира (II) пропусканием паров II, разб. $N_2$ или $CO_2$, через кварцевую трубку, наполненную пемзой, кусками стекла, фарфора или окислов Mg, Al, Zn и др. металлов при 350—550°. Разбавление паров II инертным газом позволяет увеличить производительность реакционной трубки и повышает выход I на 10—15%. На 1 моль II вводят 6—10 молей $N_2$ или $CO_2$. В. Каратаев

**35502 П. Получение дегидрацетовой кислоты. Накамура, Иситодани, Такуясу** (デヒドロ酢酸の製造法．中村正三，石戸谷茂生，大久保芳博）[日本合成化學工業株式會社, Nihon Gosei Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha]. Япон. пат. 2375, 4.11.55

При изучении р-ции получения дегидрацетовой к-ты (I) пропусканием паров ацетоуксусного эфира (II) через трубку, наполненную кусочками пемзы или фарфора, при 350—550°, было найдено, что выход I увеличивается при объемной скорости пропускания паров II > 27 час$^{-1}$. В кварцевую трубку (внутренний диам. 18 *мм*), нагретую до 350°, вводят 198 *г* II (скорость паров 300 час$^{-1}$), продукт р-ции перегоняют в вакууме. Выделяют 132 *г* II и 41,3 *г* I, выход 97,2%, т. кип. 148°/12 *мм*. При скорости пропускания паров II 160 час.$^{-1}$ и 400° получают I с выходом 94,1%. В. Каратаев

**35503 П. Получение солей дегидрацетовой кислоты. Исида, Накамура, Иситодани** (デヒドロ酢酸塩の製造法．石田榮, 中村正三, 石戸谷茂生）[日本合成化學工業株式會社, Нихон госэй кагаку когё кабусики кайся]. Япон. пат. 2032, 26.03.55

Способ получения солей дегидрацетовой к-ты (I, к-та) основан на высокой растворимости I в органич. р-рителях и очень плохой растворимости в них солей I; к р-ру I в спирте, ацетоне, $C_6H_6$, этилацетате и других р-рителях прибавляют рассчитанное кол-во водн. р-ра щелочи или карбонатов щел. металлов; образующаяся соль I выпадает в осадок. К 200 *г* I в 800 *г* ацетона прибавляют по каплям 52,4 *г* NaOH в 100 *мл* воды, получают 240 *г* кристаллич. Na-соли I, выход 97%. К 100 *г* I в 500 *г* $C_6H_6$ прибавляют р-р 85,17 *г* $Na_2CO_3$ в 96 *мл* воды, получают 115 *г* Na-соли I, выход 93%. К 100 *г* I в 500 *мл* эфира прибавляют 35 *г* KOH в 80 *мл* воды, получают 127 *г* K-соли I, выход 95%. В. Каратаев

**35504 П. Получение медных солей карбоновых кислот. Цубои** (カルボン酸の銅塩製造方法．坪井孝幸）, [Нихон госэй кагаку когё кабусики кайся]. Япон. пат. 1366, 28.02.55

Предлагается способ получения устойчивой $Cu(OH)_2$ (I) и метод получения Cu-солей жирных карбоновых к-т нейтр-цией их с помощью I, которую получают осаждением из Cu-солей в присутствии $NH_4$-ионов. I превращают действием водн. $NH_3$ в устойчивую двойную соль (II), которую сушат и применяют для получения Cu-солей водорастворимых и водонерастворимых жирных карбоновых к-т. Для этого смесь II с карбоновой к-той нагревают до плавления или же нагревают в органич. р-рителе, перемешивают и по окончании р-ции выделяют чистую Cu-соль. К 100 *г* водн. р-ра $CuSO_4$ и 0,5—1 *мл* 28%-ного $NH_4OH$ прибавляют теоретич. кол-во водн. р-ра NaOH; добавляют водн. р-р $NH_4OH$ и $NH_4Cl$ и оставляют на несколько часов; отфильтровывают II и сушат на воздухе при т-ре < 50°. Стеариновую к-ту нагревают до 110—120° и при перемешивании прибавляют II; после охлаждения получают воскообразный Cu-стеарат синего цвета. В. К.

**35505 П. Способ получения малеинового ангидрида из малеиновой кислоты** (Verfahren zur Herstellung von Maleinsäureanhydrid aus Maleinsäure) [Alexander Wacker Ges. für elektrochemische Industrie G. m. b. H.]. Швейц. пат. 291505, 16.09.53 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 12, 2773 (нем.)]

Малеиновый ангидрид получают обработкой малеиновой к-ты сложным виниловым эфиром (напр., винилацетатом), катализатором переэтерификации (Hg-ацетат + конц. $H_2SO_4$ или бисульфат) и ингибитором полимеризации при т-ре < 100°, в особенности при т-ре 20°. Выход 96%, получают также небольшое кол-во дивинилового эфира малеиновой к-ты. А. Пахомов

**35506 П. Способ получения этилацетата. Симадзаки, Футисаки** (醋酸エチル製造法．島崎岳周，淵崎一郎）[新日本窒素肥料株式會社, Син Нихон Тиссо Хире Кабусики Кайся]. Япон. пат.5078, 14.08.54

В результате изучения р-ции образования Al-алкоголята (I) из Al и спирта в присутствии безводн. $AlCl_3$ найдено, что добавление воды в начале, середине или конце р-ции приводит к получению I, проявляющего большую активность при применении его в произ-ве этилацетата (II) из $CH_3CHO$ (III). Полученный I является жидким, р-ция с III протекает спокойно и дает увеличенные выходы II. Предполагается, что добавленная при р-ции вода в кол-ве 20—90% от взятого $AlCl_3$ участвует в образовании комплекса I с $AlCl_3$ и этот комплекс является более активным катализатором. К 84 ч. 99%-ного $C_2H_5OH$ прибавляют 1,5 ч. дистил. воды, и постепенно вводят 6 ч. $AlCl_3$. Прибавляют 18 ч. Al и нагревают до 75—80°; через 8 час. после начала выделения $H_2$ прибавляют 300 ч. II (в качестве р-рителя), к полученному р-ру I при охлаждении и перемешивании прибавляют III, поддерживая т-ру 10—15°; через каждые 30 мин. определяют содержание III в конденсате. Прибавление III прекращают, когда его содержание достигнет 4%, и продолжают перемешивание до тех пор, пока содержание III в конденсате не будет < 1%. Перегонкой выделяют II; выход 97%, считая на взятый III. На 100 ч. жидкого I получают 3000 ч. II. К 84 ч. 99%-ного $C_2H_5OH$ прибав-

ляют 4,5 ч. воды, 6 ч. $AlCl_3$, затем вводят 18 ч. Al, в аналогичных условиях получают 2700 ч. II, выход 96%. Из 18 ч. Al, 148 ч. безводн. бутанола, 2 ч. воды, 6 ч. $AlCl_3$ при 115—120° получают 2600 ч. II.
В. Каратаев

**35507 П. Непрерывный способ получения метиловых эфиров карбоновых кислот. Линтнер, Дирикс, Дитрих, Вебер** (Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Carbonsäuremethylestern. Linther Josef, Dierichs Helmut, Dietrich Wilhelm, Weber Heinrich) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 920907, 2.12.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 32, 7547 (нем.)]

Метиловые эфиры карбоновых к-т получают по непрерывному способу этерификацией к-т избытком $CH_3OH$ в колонне, наполненной катализирующими этерификацию материалами (активированный уголь, силикагель); вода удаляется с парами $CH_3OH$. При этом в верхнюю часть колонны приливают р-р к-ты в $CH_3OH$, в нижнюю часть колонны вводят пары $CH_3OH$, перегретые до т-ры стекающего из колонны эфира; колонну нагревают для удаления присутствующей и образующейся при р-ции воды с парами избытка $CH_3OH$. Приведены примеры получения $(CH_3OOC)_2$, $CH_3(CH_2)_{10}COOCH_3$ и *о*-$HOC_6H_4COOCH_3$. В. Уфимцев

**35508 П. Разделение эфиров карбоновых кислот** (Separation of carboxylic esters.) [Henkel & Cie, G. m. b. H.]. Австрал. пат. 164310, 11.08.55

Для разделения смесей эфиров карбоновых к-т на компоненты с различной т-рой плавления смесь жидких и твердых эфиров обрабатывают водн. р-ром, содержащим поверхностноактивное в-во. При этом жидкие эфиры образуют отдельный слой, который затем отделяют.
Б. Фабричный

**35509 П. Получение изопропилового эфира хлормуравьиной кислоты. Холден** (Production of isopropyl chloroformate. Holden Calvin B.) [Columbia-Southern Chemical Corp.]. Пат. США 2732914, 31.06.56

Патентуется способ разделения смесей фосгена (I) и *изо*-$C_3H_7OOCCl$ (II), образующихся при получении II из I и *изо*-$C_3H_7OH$. Для разделения смесь I и II вводят в верхнюю часть вертикальной замкнутой разделительной зоны (РЗ), содержащей в нижней части на определенном уровне жидкий II, который нагревают для введения паров его в РЗ, причем постоянный уровень жидкого II поддерживают за счет поступления жидкости в верхнюю часть РЗ и удаления избытка II из нижней части. Удаляемый II охлаждают до т-ры между 10 и 98°, при которой избегают его разложения ($< 40°$). I удаляют из самой верхней части РЗ, пары его охлаждают до 10—98°, после чего газообразный II отделяют от конденсата, возвращаемого в верхнюю часть РЗ. Все эти операции, начиная с введения смеси I и II в РЗ, нагрев II в нижней части РЗ и, наконец, охлаждение удаляемого II, следует проводить в течение 10—15 мин. во избежание потерь II вследствие разложения. Дополнительно указано: заполнение РЗ насадкой и осуществление указанного процесса непрерывным путем. Колонна заполнена керамич. насадкой типа седел Берля размером ~12 *мм* и разделена на 2 секции, каждая 152 *см* высоты и 30,5 *см* в диаметре; в нижней части колонны расположен перегонный куб со змеевиком, обогреваемым паром. Смесь I и II вводят в верхнюю часть колонны, пары из колонны направляют в охлаждаемый водой холодильник, в котором конденсируют II. Газообразный I и конденсат разделяют в сепараторе, I выводят из системы и возвращают в реактор для р-ции с *изо*-$C_3H_7OH$, а конденсат возвращают в верхнюю часть колонны. II собирают в перегонном кубе и нагревают через змеевик паром. Очищ. II удаляют из куба и охлаждают; чистота II 96,5—98,8%, выходы 90—98,9%. Приведены схема технологич. процесса и цифровые данные, характеризующие работу системы (составы отдельных фракций, скорости подачи, температурные режимы и т. п.).
В. Уфимцев

**35510 П. Реакция эфиров енолов с ангидридами алкоксикарбоновых кислот. Филлипс** (Reaction of enol esters with alkoxycarboxylic acid anhydrides. Phillips Benjamin, Jr) [Union Carbide and Carbon Corp.]. Канад. пат. 519278, 6.12.55

Смесь ангидрида алкоксикарбоновой к-ты, содержащей в алкоксиацильной группе $\leqslant 10$ атомов С (по крайней мере 2 из которых принадлежат ацилу), с эфиром енольной формы кетона и насыщ. алифатич. к-ты нагревают в присутствии катализатора этерификации; при этом получают эфир енола, отличающийся от взятого в р-цию эфира ацилом, который является таким же, как ацил в другом реагенте — ангидриде алкоксимонокарбоновой к-ты; спиртовые радикалы исходного и конечного енолов одинаковы. Смесь ангидрида β-алкоксипропионовой к-ты (напр., ангидрида β-метокси- или β-этоксипропионовой к-ты) и изопропенилацетата нагревают при 40—275° в присутствии катализатора; получают изопропенил-β-алкоксипропионат (изопропенил-β-метоксипропионат или изопропенил-β-этоксипропионат). И. Шалавина

**35511 П. Способ получения *бис*-(монохлорамида) адипиновой кислоты. Фудзисава** (アヂピン酸ヂ.モノクロロアマイドの製造法. 藤澤圭吾) [日本曹達株式會社, Нихон Сода Кабусики Кайся]. Япон. пат. 8022, 7.12.54

$ClHNOC(CH_2)_4CONHCl$ (I) получают хлорированием диамида адипиновой к-ты (II), взмученного в воде, при т-ре $< 20°$. Способ не требует применения кислых р-ров II и добавления минер. солей для ускорения р-ции и дает более высокий выход I. 144 ч. II взмучивают в 1200 ч. воды и пропускают теоретич. кол-во $Cl_2$ в течение 2 час. при 10—20°; осадок отфильтровывают и промывают органич. р-рителем, получают I, выход 90—95%, т. пл. 147—148° (разл.) В. Каратаев

**35512 П. Получение диалкиламидов алифатических β-кетокарбоновых кислот. Утцингер** (Nouvelles dialcoylamides d'acides aliphatiques β-cétocarboxyliques, leur procédé de préparation et leurs applications Utzinger Gustav Ed.) [L. Givaudan & Co., Soc. An.]. Франц. пат. 1056707, 2.03.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, 4454—4455 (нем.)]

Диалкиламиды алифатич. β-кетокарбоновых к-т общей ф-лы $RCOCH(R'')CON(R')_2$, где RCO — ацил, R′ — алкил и R″ — H или алкил, получают р-цией диалкиламина ф-лы $R'_2NH$ с эфиром соответствующей к-ты. Напр., $(н\text{-}C_4H_9)_2NH + CH_3COCH_2COOC_2H_5 \rightarrow CH_3COCH_2\text{-}CON(н\text{-}S_4H_9)_2$.
Б. Дяткин

**35513 П. Диоксимы 1,3-диальдегидов. Клейншмидт** (Oximes of 1,3-dialdehydes. Kleinschmidt Robert F.) [General Aniline & Film Corp.]. Канад пат. 509466, 25.01.55

Диоксимы 1,3-диальдегидов получают, смешивая водн. р-р соли гидроксиламина с диацеталем 1,3-диальдегида. Из $[(RO)_2CH]_2CH_2$, где R — низший алкил, получают $(HON = CH)_2CH_2$. Б. Фабричный

**35514 П. Способ получения α-изонитрозо-γ-бутиролактона. Ота** (α—イソニトロソ—γ—ブチロラクトンの製造方法・大田正樹) [三菱化成工業株式會社, Мицубиси касэй когё кабусики кайся]. Япон. пат. 4917, 3.08.54

α-Изонитрозо-γ-бутиролактон (I) получают нагреванием спирт. р-ров α-ацето-α-нитрозо-γ-бутиролактона (II) в присутствии каталитич. кол-в HCl или $H_2SO_4$; р-ция идет очень легко и из спирт. р-ра выпадает труднорастворимый I. 15,7 ч. II растворяют в 20 ч. $C_2H_5OH$, содержащего следы HCl, нагревают несколько

минут, после охлаждения получают 11 ч. кристаллич. I с т. пл. 181°. В. Каратаев

**35515 П. Способ получения обогащенной стеариламином фракции из смеси, содержащей стеариламин и углеводороды. Хорст** (Verfahren zur Anreicherung von Stearylamin aus einem Stearylamin und Kohlenwasserstoffe enthaltenden Gemisch. Horst Horst-Dietrich von der). Пат. ГДР 10290, 27.08.55

Способ касается выделения стеариламина (I) из смесей его с трудноотделимыми перегонкой углеводородами, образующимися в частности, при превращении стеариновой к-ты в I. Способ состоит в экстрагировании исходной смеси смесью одного или нескольких спиртов с водой, в результате чего получают экстракт, нижний водно-спиртовый слой которого содержит преимущественно I, а верхний слой — углеводороды. После отгонки р-рителя из нижнего слоя остаток представляет собой I с незначительной примесью углеводородов. I можно также выделить из нижнего слоя пропусканием через него $CO_2$, которая осаждает I в виде легкофильтрующейся соли. Приведена таблица, характеризующая выход продукта и его аминное число в зависимости от конц-ии р-рителя ($CH_3OH$ или $C_3H_7OH$ + вода), его объемного отношения к исходной смеси и т-ры экстрагирования. Я. Кантор

**35516 П. Производство аминов** (Producing amines) [Monsanto Chemical Co.]. Австрал. пат. 164384, 11.08.55

Вторичные амины общей ф-лы $RCH_2NHR'$ (R и R' — одинаковые или различные органич. радикалы) получают, восстанавливая азометины ф-лы RCH=NR практически безводн. HCOOH. Б. Фабричный

**35517 П. Способ получения соединений, содержащих одну или две ациламиногруппы. Бюрен** (Verfahren zur Herstellung von Verbindungen mit einer bzw. zwei Acylaminogruppen. Bueren Hans) [Chemische Werke Hüls A.-G.]. Пат. ФРГ 911850, 20.05.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 33, 7784—7785 (нем.)]

Указанные в-ва получают р-цией вторичных или третичных спиртов с HCN или ее солями в присутствии кислых конденсирующих в-в. Способ характеризуется тем, что в качестве исходных в-в применяют вторичные или третичные спирты, получаемые конденсацией диацетилена с карбонильными соединениями и последующим гидрированием. В качестве конденсирующих средств пригодны $H_2SO_4$, смесь $H_2SO_4$ с $CH_3COOH$, $H_3PO_4$ и $KHSO_4$. 2,7-диметилоктандиол-2,7 (получен из диацетилена и ацетона с последующим гидрированием) и NaCN дают 2,7-ди-(формиламино)-2,7-диметилоктан, т. пл. 96,5°; 2,7-диметилоктандиол-2,7 и ацетонитрил дают 2,7-ди-(ацетиламино)-2,7-диметилоктан, т. пл. 192°; 2,9-диметилдекандиол-3,8 и ацетонитрил дают 2,9-диметил-3,8-ди-(ацетиламино)-декан, т. пл. 154°. В. Красева

**35518 П. Способ получения акрилонитрила. Гофман** (Verfahren zur Herstellung von Acrylsäurenitril. Hoffmann Ullrich) [Deutsche Gold-und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler]. Пат. ФРГ 918208, 20.09.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 18, 4210 (нем.)]

Углеводороды (напр., $CH_4$) вместе с избытком $N_2$ (напр., 30—60% $N_2$, считая на $CH_4$) вводят в пламя электрич. дуги; получают $C_2H_2$ и HCN. Реакционную смесь быстро охлаждают и перерабатывают в синтез-газ, содержащий примерно равные кол-ва $C_2H_2$ и HCN. Затем синтез-газ каталитич. способом превращают в акрилонитрил; выход 73,5%, считая на употребленный $CH_4$. В. Красева

**35519 П. Получение мономерных алкил-α-цианакрилатов. Ардис** (Preparation of monomeric alkyl alpha-cyano-acrylates. Ardis Alan E.). [The B. F. Goodrich Co.]. Канад. пат. 519441, 13.12.55

Мономерные алкильные эфиры α-цианакриловой к-ты (I) получают р-цией алкильного эфира циануксусной к-ты с водн. р-ром HCHO при 50—90° в присутствии основного катализатора конденсации. После окончания процесса отделяют водн. фазу от фазы, содержащей твердый, частично заполимеризовавшийся I, который перегоняют в вакууме. При этом происходит деполимеризация I до мономера; для предотвращения полимеризации к мономеру добавляют $P_2O_5$. Указанным методом из $NCCH_2COOCH_3$ получают метиловый эфир цианакриловой к-ты. И. Шалавина

**35520 П. Способ получения α,β-эпоксинитрилов** (Methods of preparing α,β-epoxycarbonitriles) [N. V. Philips Gloeilampenfabrieken]. Англ. пат. 735990, 31.08.55

Нитрилы общей ф-лы R'R''C—O—CHCN (R' — алкил, арил, алициклич. или гетероциклич. остаток; R'' — H, алкил, арил, алициклич. или гетероциклич. остаток; или R' + R'' вместе с β-атомом C образуют алициклич. группу) получают р-цией галоидированного ацетонитрила (преимущественно, $ClCH_2CN$) с соответствующим альдегидом или кетоном в отсутствие воды и в присутствии конденсирующего в-ва (напр., $CH_3ONa$ или $LiNH_2$), преимущественно при низкой т-ре (напр., при −80°). Равномолекулярные кол-ва альдегида или кетона и конденсирующего средства подвергают р-ции с > 1,5-кратным молекулярным кол-вом галоидированного ацетонитрила. В качестве исходных в-в указаны: ацетофенон, бензальдегид, циклогексанон, циклопентанметиловый спирт и никотинальдегид. В примерах описано получение β-фенилглицидонитрила и нитрила 3-фенил-2,3-эпоксипропанкарбоновой кислоты. В. У.

**35521 П. Способ получения циангидринов. Гёц, Йохум, Рифшталь** (Verfahren zur Herstellung von Cyanhydrinen. Götz Franz, Jochum Nicolaus, Riefstahl Kurt) [Röhm & Haas G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 947550, 16.08.56

Способ получения циангидринов присоединением HCN к альдегидам, кетонам или эпоксидам отличается тем, что р-цию проводят в присутствии буферных в-в, что значительно повышает выход. 1265 *мл* 40%-ного по объему технич. водн. $CH_2O$, содержащего обычное кол-во HCOOH, смешивают с 6,3 *г* $(NH_4)_2HPO_4$. Смесь имеет pH 2,8. Медленно перемешивая р-р при 60°, в течение 1 часа прибавляют к нему 455 *г* безводн. HCN, pH р-ра при этом снижается до 2 и после 2-часового нагревания смеси при 80° не изменяется. Из водн. реакционной смеси выделяют 922 *г* нитрила гликолевой к-ты, выход 96%. В. Красева

**35522 П. Получение метилмеркаптана. Фолкинс, Миллер** (Preparation of methane thiol. Folkins Hillis O., Miller Elmer) [The Pure Oil Co.]. Канад. пат. 517653, 18.10.55

Усовершенствование способа произ-ва $CH_3SH$ р-цией 0,5—5 молей $H_2S$ и 1 моля $CH_3OH$ при 300—500° состоит в том, что р-цию проводят в присутствии активированной $Al_2O_3$ в комбинации с окисью хотя бы одного щел.-зем. металла, которую берут в кол-ве, достаточном для повышения каталитич. активности $Al_2O_3$ (0,5—15% окиси щел.-зем. металла от общего веса катализатора). И. Шалавина

**35523 П. Способ получения производных масляного альдегида. Ямада, Тибата, Цуран** (ブチルアルデヒド誘導體の合成法 · 山田俊一，千畑一郎，鶴井龍也) [田邊製藥株式會社， Танабэ Сэйяку Кабусики Кайся]. Япон. пат. 5081, 14.08.54

Производные γ-ацетиламинобутиральдегида общей ф-лы $CH_3CONHC(R)(R')CH_2CH_2CHO$ (R и R' — циан-, нитро- или карбоксильная группа или функциональные производные последней) получают р-цией акролеина (I) с соединением общей ф-лы $CH_3CONHC(R)R'$ в присутствии анионообменной смолы. 20 *мл* спирта, 8,7 *г* диэтилового эфира ацетиламиномалоновой к-ты и 4 *г* амберлита IRA — 400 (II), предварительно про-

мытого 5%-ным р-ром NaOH и водой, охлаждают до $< 10°$ и, перемешивая при этой т-ре, по каплям приливают 3,1 *мл* I и перемешивают еще 2 часа, II отфильтровывают, из фильтрата в вакууме удаляют р-ритель и получают γ-ацетиламино-γ,γ-дикарбэтоксибутиральдегид (III) в виде трудно кристаллизующегося сиропа. К нему прибавляют 2 *мл* $CH_3COOH$, 4,7 *г* фенилгидразина, нагревают до 50°, прибавляют 10 *мл* воды и по охлаждении выделяют 12,9 *г* неочищ. фенилгидразона III, выход 86%, кристаллизацией из водн. спирта получают 9,3 *г* чистого фенилгидразона III, т. пл. 144°. К смеси 10 *мл* спирта, 4,4 *г* диэтилового эфира ацетиламиномалоновой к-ты и 2,2 *г* II, промытого 5%-ным р-ром KCN и водой, при перемешивании при т-ре $< 10°$ медленно приливают 1,6 *мл* I и дальнейшей обработкой как указано выше, получают 6 *г* фенилгидразона III. К смеси 6 *мл* спирта, 1,7 *г* этилового эфира ацетиламиноциануксусной к-ты и 1 *г* II, обработанного KCN и водой, при $< 10°$ и при перемешивании приливают по каплям смесь 1 *мл* I и 2 *мл* спирта, размешивают еще 2 часа, отфильтровывают II и из фильтрата по охлаждении выделяют 1,6 *г* γ-ацетиламино-γ-циан-γ-карбэтоксибутиральдегида, выход 68%; кристаллизацией его из 95%-ного спирта получают 1,2 *г* чистого продукта, т. пл. 113—114°. К смеси 30 *мл* спирта, 5 *г* диэтилового эфира нитромалоновой к-ты и 1 *г* II, обработанного KCN и водой, при 20° и перемешивании медленно приливают 1,5 *мл* I с постепенным повышением т-ры до 36° и размешивают 2,5 часа при 20°. II отфильтровывают, промывают небольшим кол-вом спирта, фильтрат и промывные воды соединяют и концентрируют в вакууме, получают 6 *г* γ-нитро-γ,γ-дикарбэтоксибутиральдегида, выход 94,3%, масло. В. Уфимцев

**35524 П. Способ производства α-амино-γ-бутиролактона. Опферманн** (Verfahren zur Herstellung von α-Amino-γ-butyrolacton. Opfermann Adolf Christian Josef). Пат. ГДР 10381, 30.08.55

α-Амино-γ-бутиролактон (I) получают, выдерживая в вакууме $HO(CH_2)_2CHNH_2CONH_2$ (II) при 60—80° до удаления $NH_3$. II получают обработкой α-галоидзамещ. γ-бутиролактона сухим $NH_3$ при т-ре от —5 до +1°. I выделяют из его соли р-ром $NH_3$, напр., в $CHCl_3$ или, лучше, в $CCl_2{=}CHCl$. 165 *г* α-бром-γ-бутиролактона обрабатывают 6 час. при охлаждении льдом сухим $NH_3$, выдерживают в вакууме при 60—80°, получают соль I с HBr, из 50 *г* которой действием 250 *мл* 2%-ного р-ра $NH_3$ в $CCl_2{=}CHCl$ выделяют I. И. Шалавина

**35525 П. Синтез-*dl*-глутаминовой кислоты из фурфурола. Ямада, Кокура** (フルフラールより dl－グルタミン酸の合成法．山田豊，小倉蘐）［財團法人野口研究所， Дзайдан ходзин Ногути кэнкюсё]. Япон. пат. 3218, 14.05.55

При фотохим. окислении спирт. р-ров фурфурола (I) в присутствии растительных пигментов I превращается в производное полуальдегида малеиновой к-ты ф-лы $(C_2H_5O)\overline{HCCH{=}CHCOO}$ (II). Каталитич. восстановлением II получают производное янтарной к-ты ф-лы $(C_2H_5O)\overline{HCCH_2CH_2COO}$ (III), которое гидролизуют в $HOCCH_2CH_2COOH$. Из последнего действием $NH_4Cl$ и KCN в водн. среде получают *dl*-глутаминовую к-ту (IV). Было найдено, что при фотохим. окислении I лучшим катализатором является смесь растительных пигментов в виде вытяжки из сырых листьев растений, содержащая кроме хлорофилла также небольшие кол-ва каротина и ксантофилла, способствующих поглощению солнечных лучей. Восстановление II проводят при 30—50°, применяя катализаторы избирательного восстановления двойной связи (соединения Ni, Mo и Cr; главный компонент Ni). В р-р 50 *г* I в 210 *мл* абс. спирта, содержащий 3,5 *г* спирт. вытяжки из чайных листьев, при т-ре ~20° пропускают $O_2$ в течение 25 час. на прямом солнечном свету. Отгоняют спирт и I, продукт р-ции перегоняют в вакууме, получают 55 *г* II, выход 80%, т. кип. 79—82°/3 *мм*. Смесь водн. р-ров $Ni(NO_3)_2$ и $NH_4$-молибдата нейтрализуют содой и готовят Ni—Mo-катализатор (соотношение Ni : Mo : силикагель 1 : 0,4 : 1), восстанавливают в токе $H_2$ при 400°; 3 *г* полученного катализатора прибавляют к 55 *г* II и нагревают 75 мин. в автоклаве при 50° под давлением $H_2$ 50 *ат*; реакционную смесь фильтруют и перегоняют в вакууме, получают 50 *г* III, выход 90%, т. кип. 95—96°/12 *мм*. К 50 *г* III прибавляют 4-кратный объем воды, нагревают 1 час. при 100°, получают $HOCCH_2CH_2COOH$, добавляют рассчитанное кол-во $NaHCO_3$ и затем смесь водн. р-ров $NH_4Cl$ и KCN, выдерживают 3 часа при 10°, прибавляют конц. HCl до слабокислой р-ции, оставляют на 12 час.; добавляют воду и нагревают 2 часа на водяной бане; р-р обесцвечивают и выпаривают в вакууме, полученную смесь соли IV с минер. солями растворяют в горячей воде и прибавляют NaOH до pH 3,2; р-р оставляют на несколько дней, получают 30 *г* кристаллич. IV. В. Каратаев

**35526 П. Способ получения глутаминовой кислоты. Хельман, Лингенс** (Verfahren zur Herstellung von Glutaminsäure. Hellmann Heinrich, Lingens Franz) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 945927, 19.07.56

Глутаминовую к-ту получают нагреванием смеси малонового эфира, $CH_2O$ и ацетиламиномалонового эфира в инертном р-рителе, напр. ксилоле, в присутствии каталитич. кол-ва гидроокси щел. металла и кипячением полученного продукта с конц. HCl. Р-ция идет по схеме: $(ROOC)_2CH_2 + CH_2O + HC(COOR)_2NHA \rightarrow HOOCCH_2CH_2CH(NH_2)COOH$. В ф-лах R — алкил, A — ацил. 4,3 *г* диэтилового эфира ацетиламиномалоновой к-ты, 5,2 *г* $CH_2(COOC_2H_5)_2$, 20 *мл* ксилола и 0,9 *г* параформальдегида нагревают 5 час. при 100° в присутствии каталитич. кол-в измельченного NaOH. После охлаждения NaOH отфильтровывают и р-ритель отгоняют в вакууме. При стоянии остатка на холоду выпадают кристаллы в-ва состава $C_{17}H_{27}O_3N$, т. пл. 58° (из разб. $CH_3OH$). Полученный эфир тетракарбоновой к-ты омыляют и одновременно декарбоксилируют нагреванием с конц. HCl (8 час.;); р-р упаривают в вакууме. Остаток охлаждают до 0° и насыщают HCl-газом, при этом выпадает хлоргидрат глутаминовой к-ты. В. Красева

**35527 П. Способ получения ε-аминокапроновой кислоты. Мольденхауэр, Ирион, Пфлугер** (Verfahren zur Herstellung von ε-Aminocapronsäure. Moldenhauer Otto, Irion Wilhelm, Pfluger Richard) [Phrix-Werke Akt.-Ges.]. Пат. ФРГ 945241, 05.07.56

ε-Аминокапроновую к-ту получают гидрированием ε-амино-γ-оксикапроновой к-ты $H_2$ в присутствии щел. в-ва (желательно бикарбоната), $NH_3$ и скелетного катализатора, особенно скелетного Ni, при высоких т-ре (200—300°) и давлении (150—300 *ат*). Для активирования катализатора к нему можно прибавлять небольшие кол-ва благородных металлов; в качестве р-рителя можно применять конц. водн. р-р $NH_3$, жидкий $NH_3$ или в-ва, отщепляющие $NH_3$ при нагревании, напр. различные $NH_4$-соли. Б. Фабричный

**35528 П. Получение метионина из метионинсульфоксида. Цутия** (メチオニンズルフオキシドよりメチオニンの製造方法．土屋義夫）［味の素株式會社， Адзино-мото Кабусики Кайся]. Япон. пат. 7722, 22.11.54

Метионинсульфоксид (I) восстанавливается в метионин (II) даже с помощью слабых восстановителей,

содержащих сульфгидрильную группу, как, напр., цистеина или $H_2S$, но р-ция требует длительного времени (2—3 дня). Предлагается способ электролитич. восстановления I в II по схеме: $H_3CSOCH_2CH_2CH(NH_2)COOH + H_2 \rightarrow CH_3SCH_2CH_2CH(NH_2)COOH + H_2O$. Применяя р-р I в разб. $H_2SO_4$ в качестве католита и пропуская кол-во электричества в 2—3 раза больше теоретич., получают II с выходом 93—99%. Растворяют 15 *г* I в 200 *мл* 1 н. $H_2SO_4$ и помещают р-р в катодное пространство; в качестве анолита применяют 1 н. $H_2SO_4$, электродами служат Pb-пластинки площадью 0,338 *см*². Проводят восстановление в течение 6—9 час. при плотности тока 5 *а/см*². Прибавляют к католиту $Ba(OH)_2$ или $Ca(OH)_2$ до pH 6,0, отфильтровывают осадок, фильтрат концентрируют, прибавляют спирт, получают II, выход 90—93%. Аналогичный результат получают при восстановлении I на Hg-электродах. В. Каратаев

**35529 П. Производство триорганосиликонов. Х а й д, Д ж о х а н с о н** (Production of triorganosilicon compositions. H y d e J a m e s F., J o h a n n s o n O s c a r K.) [Corning Glass Works]. Канад. пат. 517795, 25.10.55

Дегидратацией (путем отгонки спирта и воды) реакционной смеси, состоящей из гидроокиси щел. металла, воды, низшего алифатич. спирта, растворимого в воде, органич. р-рителя, имеющего т-ру кипения не ниже т-ры кипения воды, и в-ва, содержащего группу $RR_2'SiO$—, где R — $CH_3$ и R′ — $CH_3$ или $C_6H_5$ (напр., тризамещ. алкоксисиланы или продукты конденсации, образующиеся при их гидролизе), получают соль ф-лы $RR_2'SiOM$, где M — щел. металл. И. Шалавина

**35530 П. Методы получения кремнийорганических альдегидов. Б е р к х а р д, Х е р д** (Organosilicon aldehydes and methods of preparing the same. B u r k h a r d C h a r l e s A., H u r d D a l l a s T.) [General Electric Co.]. Канад. пат. 519703, 20.12.55

Соединения ф-лы $R_{4-n}\ Si[(CH_2)_m CH(R')CH_2CHO]_n$ или $R_{4-n}\ Si[(CH_2)_m C(R')(CH_3)CHO]_n$, где $m = 0$ или 1, $n = 1$—3, R — углеводородный радикал, R′ — H или $CH_3$, получают нагреванием смеси CO, $H_2$ и аллилметилполисилоксана, аллильная группа которого непосредственно присоединена к Si, в присутствии катализатора формилирования (карбонила Co, металлич. Co или таких соединений, которые в условиях р-ции образуют карбонил Co). Указанным методом получены $(CH_3)_3SiCH_2CH_2CH_2CHO$ и $(CH_3)_3SiCH_2CH(CH_3)CHO$. И. Шалавина

**35531 П. Способ получения тиофосфатосукцинимидов. Х о г б е р г** (Thiophosphatosuccinimides and method of preparation. H o e g b e r g E r i c k I.) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 517306, 11.10.55

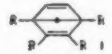
Тиофосфатосукцинимиды общей ф-лы $SP(OR')(OR'')SCHCON(R''')COCH_2$ (R′, R″ и R‴ — алкилы, арилы, аралкилы или алкарилы), в частности, α-(O,O-диметилдитиофосфато)-N-этилсукцинимид и α-(O,O-диметилдитиофосфато)-N-(2-этилгексил)-сукцинимид, получают р-цией тиофосфата ф-лы $SP(OR')(OR'')SH$ с N-замещ. имидом малеиновой к-ты ф-лы $OCCH{=}CHCONR'''$. Я. Кантор

**35532 П. Получение эфиров неорганических кислот. Х а с л а м** (Production of inorganic esters. H a s l a m J o h n H.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Канад. пат. 517357, 11.10.55

Эфиры к-т, образуемых металлами с валентностью ⩾3 и атомным номером > 12 и < 57 (в частности, эфиры $H_4TiO_4$), получают р-цией третичных, аллиловых или кетоспиртов с продуктом присоединения $NH_3$ к галогенидам указанных металлов (в частности, к $TiCl_4$), содержащим ⩾1 атом N на 1 галоидный атом (в случае $TiCl_4$ ⩾ 4 атомов N на 1 атом Ti). Так, аллилтитанат и α-кетотитанат получают соответственно р-цией аллилового и α-кетоспирта с аддуктом ф-лы $TiCl_4 \cdot 8NH_3$, полученным р-цией безводн. $NH_3$ с $TiCl_4$. Приведена схема аппарата. Я. Кантор

**35533 П. Способ получения бицикло-(2,2,1)-гептадиена-2,5.** (Verfahren zur Herstellung von Bicyclo-(2,2,1)-2,5-heptadien) [Arvey Corp.]. Швейц. пат. 300019, 23.12.53 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 21, 4935—4936 (нем.)]

Бициклогептадиены общей ф-лы (I), где R — H или алкил, получают присоединением $C_2H_2$ к соответствующему циклопентадиену при 150—400° и давл.



~ 17,5 *ат*. Из циклопентадиена и $C_2H_2$ получают бицикло-[2,2,1]-гептадиен-2,5, т. кип. 83—84°/620—635 *мм*, $n^{20}D$ 1,4685—1,4720, $D^{20}$ 0,8770—0,91100; гидрированием последнего 2 молями $H_2$ в присутствии скелетного Ni получают бицикло-[2,2,1]-гептан; выход 60—65%. Продукты являются промежуточными в-вами для получения инсектицидов, пластификаторов, р-рителей, пластич. масс, лаков и взрывчатых в-в. В. Каратаев

**35534 П. Конденсация гексахлорциклопентадиена. Д ж о н с о н** (Condensation of hexachlorocyclopentadiene. J o h n s o n A r n o l d N.) [Hooker Electrochemical Co.]. Пат. США 2724730, 22.11.55

Гексахлорциклопентадиен в присутствии $AlCl_3$ (0,01—1 моль $AlCl_3$ на 1 моль диена) при т-ре от 40° до т-ры кипения реакционной смеси подвергается аутоконденсации. И. Шалавина

**35535 П. 4-винилциклогексендиолы и тетролы из 4-винилциклогексендиоксидов. Г а р р и с, Б р о к м а н** (4-vinylcyclohexene diols and tetrols from 4-vinylcyclohexene dioxide. H a r r i s G e o r g e J., B r o c k m a n F r a n c i s J.), [Canadian Industries Ltd]. Канад. пат. 517027, 27.09.55

Нагреванием 4-винилциклогексендиоксида с водой в течение 20—30 мин. при 75—80° в присутствии минер. к-ты (pH ⩾4,0) получают 4-винилциклогексенмоноксиддиолы. Нагреванием 4-винилциклогексендиоксида с водой в присутствии минер. к-ты (pH ⩽2,5) получают 4-винилциклогексентетрол. В. Каратаев

**35536 П. Получение простых циклоалкильных эфиров. К а р н и** (Preparation of cycloalkyl ethers. C a r n e y T h o m a s P.) [Eli Lilly and Co.]. Канад. пат. 519738, 20.12.55

Циклоалкильные эфиры *n*-оксибензоильных соединений получают р-цией ~ 2 молей циклоалкена (циклопентена или циклогексена) с 1 молем *n*-оксибензойной к-ты или с ее сложными эфирами, алкильные радикалы которых содержат 1—6 атомов C, в присутствии инертного р-рителя ($C_6H_6$) и ~ 0,5 моля катализатора ($BF_3$ или конц. $H_2SO_4$) при 40—125°; при этом происходит р-ция между циклоалкеном и OH-группой *n*-оксибензоильного соединения с образованием простой эфирной связи. Этил-*n*-циклогексилбензоат получают р-цией циклогексена с этил-*n*-оксибензоатом в присутствии $BF_3$. И. Шалавина

**35537 П. Способ получения некоторых полизамещенных кетонов. Ф и ш е р** (Method of preparing certain polyhydric ketones. F i s c h e r H o w a r d J.) [Government of the United States, as represented by the Secretary of the Navy]. Канад. пат. 519442, 13.12.55

Усовершенствование метода получения тетраметилолциклоалканонов (напр., тетраметилолциклопентанона) конденсацией циклоалканона (напр., циклопентанона) с ~ 4 *экв.* водн. HCHO состоит в том, что р-цию проводят в присутствии $Ca(OH)_2$, которую берут в таком кол-ве, чтобы pH реакционной смеси был 9—10; выдерживают смесь при указанном pH и т-ре < 60° до

начала экзотермич. р-ции, во время протекания которой реакционную массу охлаждают до т-ры < 60°. После окончания экзотермич. р-ции оставляют смесь при упомянутых т-ре и pH ⩽ 2 час. Смесь охлаждают до т-ры ~ 20°, быстро нейтрализуют до pH 7 и упаривают досуха в вакууме при т-ре < 100° (< 60°). Окончательно сушат продукт при 60—100°. И. Шалавина

**35538 П. Выделение ароматических виниловых производных. Черчилл** (Chemical manufacture. Churchill John W.) [Mathieson Chemical Corp.]. Канад. пат. 516134, 30.08.55

Весьма чистые ароматич. виниловые производные выделяют из их смесей с соответствующими ароматич. хлорэтиловыми производными (I), в частности хлорзамещ. в ядре стиролы выделяют из их смесей с I хлорбензола. Способ состоит в том, что смесь подвергают азеотропной перегонке (в частности, под остаточным давл. 5—50 *мм*) с моноалкильным эфиром диэтиленгликоля, образующим с виниловыми производными азеотропные смеси с т-рой кипения ниже т-ры кипения I или их азеотропных смесей с взятым эфиром, в результате чего виниловые производные (хлорстиролы) отгоняются, а I остается в кубе. Отогнанную смесь виниловых соединений для предотвращения полимеризации смешивают с подходящим ингибитором.

Я. Кантор

**35539 П. Способ выделения *м*-крезола из его смесей с алкилциклогексанонами или алкилциклогексанолами. Трегер** (Verfahren zur Gewinnung von *m*-Kresol aus dessen Gemischen mit Alkylcyclohexanonen bzw. Alkylcyclohexanolen. Trager Herbert), Пат. ФРГ 917727, 9,09.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 33, 7786 (нем.)]

*м*-Крезол (I) выделяют одним из следующих способов: а) смесь обрабатывают хлоридами тяжелых металлов или HCl, и I отделяют из продуктов р-ции фракционированной разгонкой; б) I, полученный расщепительным гидрированием 1,1′-диокси-3,3′-диметилдифенил-6,6′-диметилметана и освобожденный от тимола перегонкой, кипятят с конц. HCl (10% от веса I) и 0,3% безводн. $CaCl_2$, реакционную смесь нейтрализуют р-ром соды, а затем выделяют I фракционированной перегонкой. Б. Фабричный

**35540 П. Выделение фенолов. Джейкобс** (Recovery of phenols. Jacobs David I. H.) [Distillers Co. Ltd]. Канад. пат. 517125, 4.10.55

Резорцин (I) получают каталитич. разложением реакционной смеси, содержащей дигидроперекись *м*-диизопропилбензола и небольшое кол-во моногидроперекиси *м*-диизопропилбензола и (или) гидроперекиси *м*-(2-окси-2-пропил)-α,α-диметилбензила, после чего продукты разложения перегоняют в присутствии инертных по отношению к I высококипящих в-в и из отгона выделяют I. Остаток отгона обрабатывают для выделения *м*-изопропилфенола (II) и *м*-изопропенилфенола (III) и возвращают в реактор, в котором проводят каталитич. разложение, или в перегонный куб. В частности указано: а) выделение II и III из остатка отгона извлечением разб. водн. р-ром щелочи; б) остаток отгона перед экстракцией щелочью обрабатывают для полимеризации и выделения III; в) II выделяют из щел. экстракта подкислением и извлечением инертным органич. растворителем.

В. Уфимцев

**35541 П. Способ и устройство для получения фталевого ангидрида. Егер** (Verfahren und Vorrichtung zur Gewinnung von Phthalsäureanhydrid. Jäger Ernst). Пат. ФРГ 917666, 7.12.55

Фталевый ангидрид (I) получают из предварительно нагретой смеси паров нафталина (II) и $O_2$-содержащих газов (напр., воздуха) действием энергетич. ВЧ-импульсов, в особенности, электромагнитных волн (освещение кварцевой лампой, корпускулярный поток) или механич. ВЧ-колебаний (звуковые или ультразвуковые волны с высокой энергией) или несколько таких импульсов при одновременном или последовательном воздействии на одном или на нескольких участках пространства. В частности указано: а) применение обкладки внутренней стенки реакционного пространства подходящими катализаторами; б) устройство для проведения р-ции, состоящее из реакционной камеры для пропускаемой смеси паров II с воздухом, соединенное с одним или несколькими датчиками импульсов ВЧ-энергии (напр., кварцевая лампа, устройство для образования электромагнитных волн, корпускулярного потока, звуковых или ультразвуковых колебаний); в) реакционное пространство трубчатой формы содержит внутри кварцевую лампу в форме трубки, а ниже включен датчик ультразвуковых колебаний (Д), причем реакционное пространство и Д питаются сжатым воздухом из одного источника. Ввод сжатого воздуха из трубопровода в реакционное пространство и для Д управляются с помощью 3-ходового крана с присоединенной дроссельной задвижкой. К реакционному пространству с одной стороны подведен воздух, с другой — пары II; подводимые пары и газы обогревают при помощи нагреваемых электричеством сеток. Напр., в сборник из нержавеющей стали, емк. ~6—8 *л*, загружают 2 *кг* II и нагревают до 218°. В реакционную камеру вводят с одной стороны пары II под давл. 1,5—1,6 *ат*, с другой 2,8—3,2 *г/сек* воздуха, нагретого до 200—220° при давл. 1,8 *ат*; давление в реакционной камере ~1,1 *ат*, мол. отношение смеси паров II к $O_2$ 1,2 : 1 и скорость их ⩽160 *м/сек*. Поток газов в реакционной камере (3,3—3,7 *г/сек*) облучают УФ-лучами с λ 240—244 *мμ* при мощности 80 *вт*; при этом т-ра в реакционной камере поднимается до ~ 320° (расстояние между стенками реакционной камеры и стенками лампы 2—4 *мм*), отходящие пары I охлаждают с отдачей в течение часа ~6000 *ккал*, выход I 92%. Аналогично при применении для окисления воздуха без предварительного нагрева, при т-ре исходной смеси 75° и давл. 1,8 *ат* и применении генератора ультразвуковых колебаний мощностью 120 *вт* и частотой 35 *кгц* (вместо облучения УФ-светом) т-ра реакционной смеси повышается до 282—284,3°, а выход I составляет 85%. Приведена схема аппаратуры. В. Уфимцев

**35542 П. Полигликолевые эфиры гомоциклических карбоновых кислот и способ их получения.** (Polyglycol esters of homocyclic organic carboxylic acids and process of making same) [Ciba Ltd]. Англ. пат. 728643, 20.04.55

Эфиры ф-лы $RR'R''CCOOCH_2CH_2(OCH_2CH_2)_nOR'''$ (R — фенил, лучше незамещ.; R′ — фенил, лучше незамещ., или циклоалкил с 5—7 атомами C; R″ — H или OH; R′ и ″R, соединенные вместе, могут быть остатком алкилена с 4—6 атомами C; R‴—H или углеводородный радикал, содержащий ⩽6 атомов C; *n* = 4—50) получают р-цией моноалкилового (напр., монометилового) эфира полигликоля с замещ. уксусной к-той (напр., дифенил-, фенилциклопентил-, фенилциклогексил- и α,α-дифенил-α-оксиуксусной к-той).

И. Шалавина

**35543 П. Способ восстановления нитробензола и его производных. Иита** (ニトロベンゼンおよびその誘導體の還元法飯田弘忠) [工業技術院長, Когё Гидзюцу Имтё]. Япон. пат. 8273, 15.12.54

Восстановлением $C_6H_5NO_2$ и его производных в щел. среде обработкой ферросилициевым сплавом (ФС) получают соответствующие продукты восстановления. Смесь 10 *г* $C_6H_5NO_2$, 20 *г* порошка ФС (состав в %: Fe 50, Si 48,5, C 1,1, Ti 0,25, P 0,1 и S 0,05), 6 *г* NaOH, 20 *г* $Ca(OH)_2$ и 110 *г* воды перемешивают ~8 час. при

100° до исчезновения запаха $C_6H_5NO_2$; извлечением продукта $C_6H_6$ и удалением р-рителя выделяют 7,2 *г* азоксибензола, выход 93%, т. пл. 32—34°. Смесь 10 *г* $C_6H_5NO_2$, 10 *г* порошка ФС (состав в %: Fe 80, Si 15, Al 4, C 0,5, Mn 0,2, P 0,2 и Ni 0,1), 3 *г* NaOH, 5 *г* $Ca(OH)_2$ и 20 *г* воды перемешивают при 100° до окончания р-ции (пока продукт не будет затвердевать при 63°) и углеводородным р-рителем извлекают азобензол; выход хороший, т. пл. 63—66°. Смесь 10 ч. $C_6H_5NO_2$, 12 ч. порошка ФС (состав в %: Fe 83,5, Si 15,4 C 0,8, P 0,2 и Sb 0,1), 3 ч. NaOH, 7 ч. $Ca(OH)_2$ и 12 ч. воды перемешивают при 100° до перехода окраски массы из оранжево-красной в бледно-желтую и углеводородным р-рителем извлекают 6,8 *г* гидразобензола, т. пл. 120°. Смесь 10 ч. $C_6H_5NO_2$, 10 ч. порошка ФС (состав в %: Fe 50, Si 48,5, C 1,1, Ti 0,25, P 0,1 и S 0,05), 40 ч. NaOH и 60 ч. воды перемешивают при 100° в течение 8 час. и водяным паром отгоняют 6 ч. анилина. Смесь 10 ч. *о*-хлорнитробензола, 9 ч. порошка ФС (состав в %: Fe 83,5, Si 15,4, C 0,8, P 0,2 и Sb 0,1), 3 ч. NaOH, 6 ч. $Ca(OH)_2$ и 20 ч. воды перемешивают при 100° до обесцвечивания продукта и извлекают органич. р-рителем 2,2'-дихлоргидразобензол, выход очень хороший, т. пл. 80°. Смесь 10 ч. *о*-нитроанизола, 6 ч. порошка ФС (состав в %: Fe 80, Si 15, Al 4, C 0,5, Mn 0,2, P 0,2 и Ni 0,1), 2 ч. NaOH, 4 ч. $Ca(OH)_2$ и 10 ч. воды перемешивают при 85—95° до исчезновения запаха нитросоединения и выделяют азоксисоединение по обычному способу. К нему прибавляют 10 ч. воды, 15 ч. спирта, небольшое кол-во порошка ФС до обесцвечивания, продукт извлекают спиртом, отгоняют р-ритель и из остатка извлечением $C_6H_6$ выделяют 5 ч. 2,2'-диметоксигидразобензола.

В. Уфимцев

**35544 П. Способ получения ароматических аминов.** **Ямада, Тибата, Цуруи** (芳香族アミノ化合物の製造法・山田俊一，千畑一郎，鶴井龍也) [田邊製薬株式會社, Табэ сэйяку кабусики кайся]. Япон. пат. 2374, 11.04.55

Ароматические амины получают обработкой гидразобензола и его производных, имеющих заместители в ароматич. ядре, катионообменной смолой (КС). Смесь 2 *г* гидразобензола, 8 *г* амберлита IR-120 и 30 *мл* воды нагревают до 90° и перемешивают 2 часа при 90°, гидразобензол постепенно исчезает. По окончании р-ции отфильтровывают КС, обрабатывают ее р-ром NaOH и вновь отфильтровывают вместе с продуктом, промывают водой и извлекают горячим спиртом. Разбавлением экстракта водой выделяют 1,2 *г* бензидина, т. пл. 128—130°; повторной обработкой смолы выделяют еще 0,4 *г* бензидина, общий выход 80%. Смесь 2,1 *г* 4,4'-диметилгидразобензола, 10 *г* амберлита IR-120, 15 *мл* спирта и 30 *мл* воды нагревают при перемешивании ~2 часа, отфильтровывают КС вместе с нерастворенными в-вами и двойной экстракцией спиртом извлекают из нее азотолуол. После этого обработкой КС р-ром NaOH и извлечением спиртом выделяют 1,1 *г* 6-амино-3,4'-дифениламина, выход 52,3%, т. пл. 105—107° (из водн. сп.). 8,7 *г* *п*-хлоргидразобензола, 40 *г* смолы даун Х-50, 120 *мл* спирта и 80 *мл* воды кипятят ~4 часа при перемешивании, отфильтровывают из горячей массы КС, а из фильтрата выделяют азосоединение. После этого КС обрабатывают р-ром NaOH, извлекают спиртом и конц-ией экстракта выделяют ~6 *г* 5-хлордифенилина. При р-ции его с 6,8 *г* салицилового альдегида в 60 *мл* спирта при нагревании в течение ~20 мин. и последующем охлаждении выделяются желтые кристаллы, которые отфильтровывают и растворяют в $C_6H_6$, фильтруют вторично и осаждением лигроином выделяют 2,2 *г* продукта конденсации салицилового альдегида с 5-хлордифенилином, т. пл. 172—174° (из $C_6H_6$ + лигроин).

В. Уфимцев

**35545 П.** *Бис*- **[β- (*о*-гидрокарбоноксифенил)-изопропил]-амины.** (*Bis*-[β-(ortho-hydrocarbonoxyphenyl) isopropyl]-amines) [Upjohn Co.]. Англ. пат. 722301, 19.01.55

Амины общей ф-лы $[o\text{-}(RO)C_6H_4CH_2CH(CH_3)]_2NH$ (R — углеводородный остаток с 1—7 атомами C) и их соли получают восстановлением $H_2$ под давлением в присутствии катализатора гидрирования (напр., скелетного Ni, $PtO_2$, Pd- или Cu-хромита) р-ра (*о*-гидрокарбоноксифенил)-ацетона и $NH_3$ или (*о*-гидрокарбоноксифенил)-изопропиламина. Р-цию проводят в присутствии сложных эфиров, спиртов или углеводородов в качестве р-рителей. Смеси полученных по этому способу диастереоизомерных аминов можно разделить на фракции кристаллизацией их солей или через комплексные соединения со спиртами, напр. $CH_3OH$, $C_2H_5OH$, $C_3H_7OH$, $HOCH_2CH_2OH$, пропиленгликолем, циклогексанолом или $OHCH_2CH_2OCH_2CH_2OC_2H_5$ и разделением полученных комплексов на основе их различной растворимости в избытке спирта. В примерах описано получение указанных соединений, у которых R — $CH_3$, $C_6H_5CH_2$, *изо*-$C_3H_7$, *н*-$C_3H_7$ и *н*-$C_6H_{13}$. Упомянуты такие соединения, у которых R — $C_2H_5$, *н*-$C_4H_9$, *изо*-$C_4H_9$, *втор*-$C_4H_9$, *трет*-$C_4H_9$, *н*-$C_5H_{11}$, *изо*-$C_5H_{11}$, *втор*-$C_5H_{11}$, 2-метилбутил, 1-метилпентил, 2-метилпентил, циклопентил, циклогексил или фенил. (*о*-Гидрокарбоноксифенил)-ацетоны получают р-цией *о*-гидрокарбоноксибензальдегидов с $C_2H_5NO_2$ в присутствии основного катализатора конденсации. *о*-Гидрокарбоноксибензальдегиды получают конденсацией салицилового альдегида в присутствии $C_2H_5ONa$ с галоидированным углеводородом, напр. $C_6H_5CH_2Cl$, *изо*-$C_3H_7J$, *н*-$C_3H_7J$ или *н*-$C_6H_{13}Br$.

В. Уфимцев

**35546 П. N-аралкил-1-(*п*-оксифенил)- 2-аминобутанолы-1. Бумм** (N-aralkyl-1-(*p*-hydroxyphenyl)-2-aminobutanols-(1). Bumm E. [Troponwerke Dinklage & Co.]. Англ. пат. 723940, 16.02.55

N-аралкил-1-(*п*-оксифенил)-2-аминобутанолы-1 общей ф-лы: *п*-$HOC_6H_4CHOHCH(NHRX)CH_2CH_3$ (X — фенил; R — 2-валентный алкилен с 1—5 атомами C, который может иметь строение — $(CH_2)_n$ — или — $CH(CH_3)$-$(CH_2)_y$—; $n$ = 1—5; $y$ = 0—3) получают по следующим способам: а) превращением соответствующих простых или сложных эфиров общей ф-лы: *п*-$R'OC_6H_4CHOHCH(NHRX)CH_2CH_3$ (R' — бензил или остаток сульфокислоты, напр. толуолсульфокислоты) с применением известных методов, напр., каталитич. гидрированием в присутствии Pd- или Ni-катализатора для удаления бензильного остатка или обработкой к-той или щелочью для удаления сульфогруппы; б) конденсацией дикетона общей ф-лы *п*-$HOC_6H_4COCOCH_2CH_3$ с амином общей ф-лы: $XRNH_2$ с образованием Шиффова основания, которое одновременно или последовательно восстанавливают [последовательное восстановление проводят, напр., в органич. р-рителе обработкой металлом, напр. Al, Mg, или сплавом, напр. Al-амальгамой; одновременное восстановление проводят, напр., гидрированием в присутствии подходящих металлич. катализаторов (К)]; в) конденсацией 1-(*п*-оксифенил)-2-аминобутанола-1 или 1-(*п*-оксифенил)-2-аминобутанола-1 с альдегидом общей ф-лы: XCHO или, преимущественно, XR''CHO (R — углеводородный остаток с 1—4 атомами C), напр., с коричным или гидрокоричным альдегидом, или с кетонами общей ф-лы $CH_3COR'''X$ (R''' — углеводородный остаток с 1—3 атомами C, напр. применяют фенилацетон, бензилацетон или бензальацетон) и одновременным или последующим каталитич. гидрированием в присутствии подходящего К, преимущественно, $PdO/BaSO_4$ или $PtO_2$; г) каталитич. восстановлением 1-(*п*-оксифенил)-2-нитробутанола-1, растворенного в органич. р-рителе, в присутствии альдегидов общей ф-лы XCHO или XR''CHO, или кетонов общей ф-лы $CH_3COR'''X$ с при-

менением скелетного Ni или другого металлич. К или д) восстановлением соединений общей ф-лы: $n$-$HOC_6H_4COCH(NHRX)CH_2CH_3$, при обработке $H_2$ в присутствии подходящего металлич. К. Конечные продукты во всех случаях получают в форме смесей стереоизомерных рацематов, которые можно разделить кристаллизацией их солей или свободных оснований. Описано получение 1-($n$-оксифенил)-2-(α-метил-γ-фенилпропиламино)-бутанола-1, 1-($n$-оксифенил)-2-(α-метил-β-фенилэтиламино)-бутанола-1, 1-($n$-оксифенил)-2-(γ-фенилпропиламино)-бутанола-1, 1-($n$-оксифенил)-2-(δ-фенилбутиламино)-бутанола-1, 1-($n$-оксифенил)-2-(α-фенилэтиламино)-бутанола-1 и их солей. 1-($n$-бензилоксифенил)-2-(α-метил-γ-фенилпропиламино)- бутанон, 1-($n$-бензилоксифенил)-2- (δ-фенилбутиламино)-бутано и 1-($n$-бензилоксифенил)-2-(α-фенилэтиламино)-бутанон получают бромированием 1-($n$-бензилокси)-бутирофенона и р-цией полученного продукта с 1-фенил-3-аминобутаном, 1-фенил-4-аминобутаном или α-фенилэтиламином, соответственно. 1-($n$-бензилоксифенил)-2-(α-метил-γ-фенилпропиламино)-бутанол-1 получают гидрированием 1-($n$-бензилоксифенил)-2-(α-метил-γ-фенилпропиламино)-бутанона в присутствии $PtO_2$ в $CH_3OH$. 1-($n$-оксифенил)-2-(δ-фенилбутиламино)-бутанон и 1-($n$-оксифенил)-2-(α-фенилэтиламино)-бутанон получают дебензилированием при помощи гидрирования соответствующих $n$-бензилоксифенилпроизводных с применением $Pd/BaSO_4$ в качестве К. В. Уфимцев

**35547 П. Способ получения смеси полиизоцианатов. Сигер, Фосер** (Förfarande för framställning av en blandning av polyisocyanater. Seeger N. V., Fauser E. E.) [Wingfoot Corp.]. Швед. пат. 149647, 19.04.55

Смесь полиизоцианатов, в которой содержится <40% диизоцианатов, получают р-цией ариламина, имеющего первичную аминогруппу, с альдегидом или кетоном. Мол. соотношения между амином и альдегидом или кетоном лежат в пределах от 4 : 2,5 до 2 : 3,5. Образовавшуюся при этом смесь вторичных полиаминов перегруппировывают с помощью минер. к-ты в смесь первичных полиаминов, а последнюю обработкой фосгеном превращают в смесь полиизоцианатов. В. Пахомов

**35548 П. 1-Метил-5-хлорбензол-2-тиогликолевая кислота. Уэрнер, Грехэм** (1-methyl-5-chlorobenzene-2-thioglycolic acid. Werner Jesse, Graham David E.) [General Aniline & Film Corp.]. Канад. пат. 518974, 29.11.55

1-Метил-5-хлорбензол-2-тиогликолевую к-ту (I) очищают, подкисляя ($H_2SO_4$) ее щел. р-р до pH 6—6,2, отделяя выделившийся осадок и затем подкисляя фильтрат до pH 4—5,8 и отделяя практически чистую I. Напр., растворяют неочищ. I в водн. р-ре, содержащем ≥ 1 *экв* NaOH или $Na_2CO_3$, после чего прибавляют абсорбирующий материал (активированный уголь) и подкисляют дальше, как указано выше. В. Уфимцев

**35549 П. Способ производства α-(о-аминоарилокси)-алкановых кислот или их солей. Боссар, Гигакс** [Process for the production of α-(o-amino-aryloxy)-fatty acids or their salts]. Bossard Werner, Gygax Andress) [J. R. Geigy A.-G.] Пат. США 2724722, 22.11.55

При действии конденсирующего агента типа Фриделя — Крафтса при повышенной т-ре на *о*-алкоксиариламид низшей α-галоидалкановой к-ты, содержащей 2—4 атома С, в котором алкоксил имеет 1—2 атома С, а арил является ароматич. радикалом ряда бензола, нафталина или дифенила, от исходного в-ва отщепляется галоидалкил. Образующийся промежуточный продукт гидролизуют сильной щелочью; получают соответствующую соль α-(*о*-аминоарилокси)-алкановой к-ты. И. Шалавина

**35550 П. Триорганосилилфеноксисиланы. Спир** (Triorganosilylphenoxysilanes. Speir John L. Jr.) Corning Corp.]. Канад. пат. 517808, 25.10.55

Соединения ф-лы $R_3SiOC_6H_3(R')(SiR_3)$, (где R — алкил и алкоксил, причем ≥2 алкилов связано с каждым из атомов Si и алкоксил связан по крайней мере с одним из атомов Si; R′ — H, алкил или фенил; R′ находится в 3 или 4 положении бензольного ядра, а группа $R_3Si$ — в 4 или 5 положении) получают р-цией в-ва ф-лы $R_3SiOC_6H_3(R')X$ (X — галоид) с алкилсиланом ф-лы $R_nSiY_{4-n}$ (R — алкил, Y — галоид или алкоксил, причем атомов галоида может быть ≤ 1; $n = 2$ или 3) и со щел. металлом. Указанным методом получены $(CH_3)_2(C_2H_5O)SiOC_6H_4Si(CH_3)_2OC_2H_5$ и $(CH_3)_2$-$(C_2H_5O)SiOC_6H_4Si(CH_3)_3$. И. Шалавина

**35551 П. *Бис*-триалкилсилилфеноксисиланы. Спир** (Bis-trialkylsilylphenoxysilanes. Speir John L., Jr) [Dow Corning Corp.]. Канад. пат. 517807, 25.10.55

Реакцией *бис*-(галоидфенокси)-диалкилсилана ф-лы $R_2Si[OC_6H_3(R')X]_2$, где R — алкил, R′ — H, алкил или фенил, X — галоид (Cl или Br), с силаном ф-лы $R_3SiX$ и щел. металлом получают продукт перегруппировки ф-лы $R_2Si[C_6H_3(R')(OSiR_3)]_2$. Указанным методом получен продукт перегруппировки, где R — $CH_3$ и R′ — H. И. Шалавина

**35552 П. Водорастворимые ртутноорганические соединения. Лафламм, Вендетт** (Water-soluble organic derivatives of mercury. Laflamme Jacques Kemner, Vendette Avila) [Monsanto (Canada) Ltd.]. Канад. пат. 517630, 18.10.55

Новые Hg-органич. соединения, растворимые в воде и имеющие ф-лу $(2\text{-}R)(4\text{-}MO_3S)(5\text{-}$ или $6\text{-}HOHg)C_6H_2OH$, где R — алкил с числом атомов C ≤4, M — щел. металл, получают в некислой водн. среде при 20—105° р-цией HgO с солью фенолсульфокислоты и щел. металла. И. Шалавина

**35553 П. Способ получения β-изопропилнафталина. Телин, Вринс** (Verfahren zur Gewinnung von β-Isopropylnaphthalin. Thelin Jack Horstmann, Vriens Gerard Nichols) [American Cyanamig Co]. Пат. ФРГ 920243, 18.11.54

β-Изопропилнафталин (I) выделяют из смеси, содержащей < 65% α-азопропилнафталина, охлаждением смеси до т-ры ниже ее т-ры плавления для того, чтобы вызвать кристаллизацию β-изомера. Маточный р-р отделяют от кристаллов и охлаждают далее, пока содержание I не станет ~ 35%. Кристаллизация может быть ускорена внесением кристаллов I. В. Красева

**35554 П. Способ получения 2,6-ди-*трет*-бутилнафталина. Каспарек, Фишер** (Verfahren zur Herstellung von 2,6-Di-tert.-butylnaphthalin. Kasparek Hermann, Fischer Hans) [Ravensberg G. m. b. H. Chemische Fabrik]. Пат. ФРГ 947966, 23.08.56

2,6-ди-*трет*-бутилнафталин получают алкилированием нафталина *трет*-$C_4H_9Cl$ или *трет*-$C_4H_9OH$ в присутствии катализатора, лучше $AlCl_3$. Способ характеризуется тем, что в качестве р-рителя применяют $C_6H_5NO_2$ и р-цию проводят при т-ре ≤20° (напр., 0—10°). 128 *г* нафталина растворяют в смеси 189,5 *г* *трет*-$C_4H_9Cl$ и 220 *мл* $C_6H_5NO_2$. Эту смесь прибавляют по каплям к 0,5 *г* безводн. $AlCl_3$ при хорошем перемешивании и т-ре 5—10°. Во время прибавления вносят небольшими порциями еще 8,3 *г* $AlCl_3$. После прекращения прибавления смесь перемешивают еще 30 мин., смешивают с 70 *мл* воды и после охлаждения фильтруют. Отмывкой метанолом или перегонкой в вакууме выделяют чистый 2,6-ди-*трет*-бутилнафталин с выходом > 50% (теор.). Б. Фабричный

**35555 П. Способ получения тетрагидрокарбазолов. Фридерих, Хенкель** (Verfahren zur Herstellung von Tetrahydrocarbazolen. Friedrich Herbert, Henkel Erich) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 947068, 9.08.56

Тетрагидрокарбазолы получают р-цией 2-галоидциклогексанов с первичными или вторичными ароматич. аминами, имеющими $\geqslant 1$ незамещ. орто-положение; способ характеризуется тем, что р-цию и переработку получаемых продуктов проводят в атмосфере инертного газа, свободного от $O_2$, лучше в атмосфере $N_2$. 15 *кг* анилина нагревают до 120°, прибавляют 9,5 *кг* 2-хлорциклогексанона, причем т-ра самопроизвольно повышается до 130°, ток $N_2$ регулируют так, чтобы вода удалялась и конденсировалась. По окончании загрузки нагревают еще 3 часа при 130°, вязкую реакционную массу выливают в 100 *л* разб. HCl ($\sim$1 ч. конц. HCl : 50 ч. воды). Через несколько часов фильтруют, промывают водой, размалывают в шаровой мельнице с водой, промывают водой и сушат в вакууме 48 час. при $\sim$30°, получают тетрагидрокарбазол, выход 86%, т. пл. $\sim$110°. 218 *г* *м*-ксилидина нагревают до 130°, без дальнейшего нагревания прибавляют 110 *г* 2-хлорциклогексанона при т-ре $\leqslant$ 150°, нагревают 1 час при 150—155°, отгоняя 14,6 *г* воды и 7 *г* *м*-ксилидина. Реакционную массу при сильном размешивании выливают в смесь 4 *л* воды и 200 *мл* конц. HCl, размешивают 24 часа, отстаивают и отделяют масло, которое растворяют в 200 *г* $CH_2Cl_2$, промывают и перегонкой выделяют 6,8-диметил-1,2,3,4-тетрагидрокарбазол, выход 74%, т. кип. 165—173°/0,8 *мм*, т. пл. 94—97°

В. Уфимцев

**35556 П. Способ получения производных нитрофурана. Каймел, Колман, Стилман** (Sätt att framställa nitrofuranderivat. Kimel W., Coleman J., Stillman W. B.) [The Norwich Pharmacal Co.]. Швед. пат. 151309, 30.08.55

Производное фурана нитруют смесью конц. $HNO_3$ и $(CH_3CO)_2O$; полученный р-р промежуточного нитрованного продукта (1 объем) разбавляют 1—3 объемами ледяной воды. К смеси при 25—60° прибавляют основание, напр. $Na_3PO_4$, в таком кол-ве, чтобы pH смеси был в пределах 1,79—4,66 (лучше 3,7); при этом промежуточный продукт превращается в производное нитрофурана.

Б. Фабричный

**35557 П. Способ получения 3-(α-фенил-β-ацетилэтил)-4-оксикумарина. Кнёвенагель** (Verfahren zur Herstellung von 3-(α-Phenyl-β-acetyl-äthyl)-4-oxycumarin. Knoevenagel Kurt) [C. S. Spiess & Sohn, Norddeutsche Affinerie]. Пат. ФРГ 948507, 6.09.56

Способ получения указанного в-ва р-цией 4-оксикумарина с бензальацетоном характеризуется тем, что р-цию проводят в присутствии небольшого кол-ва моно-, ди- или трифосфата щел. металла (0,5—50 мол. %, лучше 1—10 мол. %). 160 *г* 4-оксикумарина, 140 *г* бензальацетона, 1000 *мл* воды и 10 *г* Na-фосфата кипятят 5—6 час., водн. слой отделяют, продукт промывают водн. ацетоном. После сушки получают кристаллы с т. пл. 159—161°, выход $\sim$90%.

В. Красева

**35558 П. Получение ксантонов** (Xanthones and process for the production thereof) [Ward, Blenkinsop and Co. Ltd]. Англ. пат. 722895, 2.02.55

3-аминоксантоны, имеющие в положении 5 или 8-аминогруппу или атом галоида, а также и 1,6-диаминоксантон, получают циклизацией с последующим гидролизом 2-карбоксидифенилового эфира, имеющего в 2-карбоксифенильном остатке заместители: ациламидогруппу или галоид и в положении 2′— ациламидогруппу. Напр. 3,7(2,6)-диаминоксантон, 3,5-диаминоксантон, 1,6-диаминоксантон, 3,6-диаминоксантон получают гидролизом продуктов циклизации соответствующих карбоксидиацетамидодифениловых эфиров, 3-амино-6-хлорксантон получают аналогично из 5-хлор-3′-ацетамидо-2-карбоксидифенилового эфира. *Бис*-ацетамидо- и хлорацетамидо-2-карбоксидифениловые эфиры получают конденсацией *о*-галоидбензойных (напр., *о*-хлорбензойных) к-т, обязательно имеющих нитро- или ациламидогруппу или второй атом галоида, с *м*-нитрофенолом или *м*-оксиацетанилидом, с последующим восстановлением нитрогруппы и ацилированием аминогруппы.

В. Смит

**35559 П. Способ получения пирролидинов. Хейнзелман, Аспергрен** (Procédé de preparation de pyrrolidines. Heinzelman V., Aspergren Brooke D.) [The Upjohn Co.]. Франц. пат. 1091778, 14.04.55 [Prod. pharmac., 1955, 10, № 10, 630 (франц.)]

Соединения общей ф-лы: *м*, *п*-$C_6H_3(OR')_2COCHRNCH=$ $=CHCH=CH$ (R — алкил с 1—8 атомами C, R′ — H, $C_6H_5$, $CH_2$) или их соли с к-тами гидрируют в присутствии катализатора.

О. Магидсон

**35560 П. Получение γ-пиридинкарбоновой кислоты или ее эфиров. Исикава** ピリヂン—γ— カルボン酸あろいはそのエステルの製法. 石川正雄) [鹽野義製薬株式會社. Сионоги Сэйяку Кабусики Кайся]. Япон. пат. 974, 17.02.55

Предлагается способ получения γ-пиридинкарбоновой к-ты (I) окислением N-оксидов производных пиридина $H_2SO_4$ в присутствии Se. I выделяют в виде Cu-соли или нагреванием со спиртом превращают в ее эфир. Исходными в-вами для получения I могут служить: γ-алкилпиридин-, α,ν-диалкилпиридин-, α,β,γ-триалкилпиридин-, α,α′,γ-триалкилпиридин-, γ-алкилпиридин-, α,γ-диацилпиридин-N-оксиды и N-оксиды α,γ-дикарбоновой к-ты. 10 ч. γ-пиколин-N-оксида растворяют в 50 ч. конц. $H_2SO_4$, добавляют 6 ч. Se и нагревают 1 час при 270—310°; после охлаждения прибавляют 25 ч. $C_2H_5OH$ и нагревают 6 час. при 120°, охлаждают и выливают в 200 ч. битого льда, нейтрализуют $NH_3$, экстрагируют 200 ч. эфира. Перегонкой выделяют 7,2 ч. этилового эфира I, т. кип. 118—121°/20 *мм*. При действии на этиловый эфир I р-ра $NH_3$ в $CH_3OH$ получают амид I, т. пл. 157°; при действии $N_2H_4$ на этиловый эфир I получают гидразид I, т. пл. 169—170°. Растворяют 10 ч. 4-этилпиридин-N-оксида в 50 ч. конц. $H_2SO_4$, добавляют 5 час. Se и 2 ч. V-окиси, нагревают 1 час при 275—300°, прибавляют 30 ч. $CH_3OH$ и нагревают 7 час. при 120°. Получают 7 ч. метилового эфира I, т. кип. 108—110°/20 *мм*.

В. Каратаев

**35561 П. Соединения ряда хинолина и способ их производства. Беркхалтер, Джонс, Ролинс, Тендик, Холком** (Quinoline compounds and process of making same. Burckhalter Joseph H., Jones Eldon M., Rawlins Albert L., Tendick Frank H., Holcomb Walter F.) [Parke, Davis & Co.]. Канад. пат. 519019, 29.11.55

Соединения ф-лы (I) (R—H, галоид, OH, низший алкил или алкилен, Y — $CH_2NR'R''$, R —H или алкил с 1—10 атомами C; R″ — алкил с 1—10 атомами C, причем R′ и R″ могут быть соединены, образуя с атомом N гетероциклич. кольцо; X—H, CN, COOH, низший алкил, низший алкоксил, сложноэфирная группа; *n* = 1—3) получают р-цией (II), где Y — H, с HCHO и амином $HNR'R''$ или с продуктом конденсации HCHO

$X_n$ — NH — OH, R, Y   I—III

и $HNR'R''$. Указанным методом получен (III), X — галоид, Y — $CH_2NR'R''$, R — H, $n = 1$, в котором OH находится в пара-положении к $>$NH-группе и в орто-положении к Y. И. Шалавина

**35562 П. Способ получения производных пиримидина. Франке, Крафт** (Verfahren zur Herstellung von Pyrimidinabkömmlingen. Franke Walter, Kraft Richard) [Chemische Werke Hüls A.-G.]. Пат. ФРГ 947069, 9.08.56

Производные пиримидина получают р-цией производных гуанидина (I, гуанидин) с 3-кетобутиральдегид-1-ацеталем при повышенной т-ре в присутствии органич. р-рителя в среде, обладающей основными свойствами. Способ характеризуется тем, что компоненты вводят в р-цию в отсутствие посторонних щел. в-в, а щел. р-цию среды поддерживают за счет прибавления рассчитанного кол-ва применяемого производного I. 45 *г* карбоната I суспендируют в 300 *мл* спирта, затем вносят 66 *г* 3-кетобутиральдегид-1-ацеталя и при энергичном перемешивании смесь кипятят до тех пор, пока не исчезнет осадок карбоната I. Р-р фильтруют горячим, при охлаждении выкристаллизовывается 2-амино-4-метилпиримидин. Осадок отфильтровывают и промывают спиртом, упариванием маточного р-ра получают дополнительное кол-во 2-амино-4-метилпиримидина, т. пл. 158°, выход 75%. Б. Фабричный

**35563 П. Способ получения пиридопиримидиндиона. Плати, Веннер** (Förfarande för framställning av en pyridopyrimidindion. Plati J. T., Wenner W.) [F. Hoffmann-La Roche & Co. A.-G.]. Швед. пат. 151421, 13.09.55

Диалкильный эфир α-фенилмалоновой к-ты нагревают с 2-аминопиримидином, образующийся 3-фенил-2-пиридо-(1,2-а)-пиримидин-2,4(3H)-дион в случае надобности превращают в его соль. Б. Фабричный

**35564 П. Производные 1-замещенных 4-аминопиперазинов и способ их получения** (1-substituted-4-aminopiperazine derivatives and the preparation thereof) [American Cyanamid Co.]. Англ. пат. 722627, 26.01.55

Производные пиперазина общей ф-лы $CY^2CH_2N(R)$-$CHY^1CH_2NNHZ$ [R — алкил, аралкил, моноциклич. арил, карбалкоксигруппа, диалкилкарбамил или гетероциклич. остаток (последний связан при помощи группы —C=N—), $Y^1$ и $Y^2$ — H или $CH_3$; Z — карбалкоксил или группы $R^1CO$—, $R^1SO_2$—, $R^2NH$—CO—, $(R^3)_2NCO$— или $R^4NHCS$—); $R^1$ — алкил, арил или аралкил; $R^2$ — циклоалкил или арил; $R^3$ — алкил; $R^4$ — арил, алкил или алкенил] получают обработкой соответствующих N-аминопиперазинов галоидангидридами карбоновых или сульфокислот, галоидмуравьиными эфирами, галоидангидридами карбаминовых к-т, изоцианатами или изотиоцианатами. Р-цию можно проводить при 0—100° в инертном р-рителе. Если R — алкил или аралкил, полученные продукты можно превратить в соли. Приведены примеры получения этиловых эфиров N-(4-карбэтоксипиперазил-1)-, N-(4-диэтиламинокарбамилпиперазил-1)-, N-(4-метилпиперазил-1)-, N-[4-(*n*-хлорфенил)-пиперазил-1)]- , N-[4-(пиридил-2)-пиперазил-1)]-, N-[4-(пиримидил-2)-пиперазил-1]- и N-(4-(бензилпиперазил-1)-карбаминовой к-ты; 1-карбэтокси- и 1-бензил-4-фенилацетиламинопиперазина; 1-карбэтокси-, 1-диэтилкарбамил-, 1-бензил-, 1-(*n*-хлорфенил)-, 1-(пиридил-2)- и 1-(пиримидил-2)-4-ацетиламинопиперазина; 1-диэтилкарбамил- и 1-бензил-4-бензоиламинопиперазина; 1-фенил-3-(4-карбэтоксипиперазин-1)-1-циклогексил-3-(4-карбэтоксипиперазил-1)-, 1-фенил-3-(4-диэтилкарбамилпиперазил-1)-, 1-циклогексил-3-(4-диэтилкарбамилпиперазил-1)-, 1-циклогексил-3-(4-метилпиперазил-1)-, 1-фенил-3-(4-бензилпиперазил-1)-, 1-фенил-3-[4-(*n*-хлорфенил)-пиперазил-1]-, 1-(*о*-хлорфенил)-3-[4-(*n*-хлорфенил)-пиперазил-1]-, 1,1-диэтил-3-[4-(*n*-хлорфенилпиперазил-1]-, 1-фенил-3-[4-(пиридил-2)-пиперазил-1]- и 1-циклогексил-3-[4-(пиримидил-2)-пиперазил-1]-мочевины; 1-фенил-3-(4-карбэтоксипиперазил-1)-, 1-аллил-3-(4-карбэтоксипиперазил-1)-, 1-этил-3-(4-метилпиперазил-1)-, 1-этил-3-(4-диэтилкарбамилпиперазил-1), 1-фенил-3-(4-бензилпиперазил-1)-, 1-аллил-3-[4-(*n*-хлорфенил)-пиперазил-1]-, 1-аллил-3-[4-(пиридил-2)-пиперазил-1]- и 1-этил-3-[4-пиримидил-2)-пиперазил-1]-тиомочевины, а также N-(4-диэтилкарбамилпиперазил-1]- и N-[4-(пиридил-2)-пиперазил-1]-4-хлорбензолсульфамида. В. Уфимцов

**35565 П. Производные ксантина** (Xanthine derivatives) [J. R. Geigy Soc. An.]. Австрал. пат. 167020, 1.03.56

Реакцией 1,3-диалкилксантина или 1,3-диалкилтиоксантина ф-лы (I)

```
RN — CO —C———— N — Y
|          ‖        |
X = C — NR' — C — N = CH   I
```

(X — O или S; Y — H; R и R' — одинаковые или различные низшие алкильные или алкенильные радикалы, сумма атомов C которых $\geqslant 3$) или его щел.-металлич. соли с алкандиолом, имеющим 2—4 атома C, или с соответствующим галоидгидрином или внутренним эфиром в присутствии, если это необходимо, дегидратирующего или связывающего к-ту агента, получают промышленным способом I, где Y оксиалкил с 2—4 атомами C. И. Шалавина

**35566 П. Способ получения соединений ряда N-(нитро-5-ацил-2-фуран)-амино-3-оксазолидона-2** (Procédé de préparation de composés chimiques de la famille des N (nitro-5-acyl-2-furane) amino 3-oxazolidones-2) [Eaton Lab. Inc.]. Франц. пат. 1095332, 1.06.55 [Prod. Pharmac., 1955, **10**, № 11, 705 (франц.)]

Для получения новых соединений соответствующий амино-3-оксазолидон-2 конденсируют с 5-нитрофуран-2-альдегидом или его производным (напр., диацетатом) или с соответствующим кетоном. Ю. Вендельштейн

**35567 П. Способ получения 2-аминотиазола. Астл, Пирс** (Process for preparation of 2-aminothiazole. Astle Melvin J., Pierce James B.) [Olin Mathieson Chemical Corp.]. Пат. США 2725383, 29.11.55

Хлоргидрат 2-аминотиазола получают р-цией в-в общей ф-лы $(CH_2CH_2O)_nOCHCH_2Cl$, где $n = 1$—3, с тиомочевиной при повышенной т-ре в присутствии кислого катализатора. В. Каратаев

**35568 П. 1-(ди-*н*-бутиламиноалкиламино)-4-метилтиаксантоны и их получение. Арчер** [1-(di-N-butylaminoalkylamino)-4-methyl thiaxanthones and their preparation. Archer Sydney] [Sterling, Drug, Inc.]. Канад. пат. 518323, 8.11.55

1-(ди-*н*-бутиламиноалкиламино)-4-метилтиоксантоны общей ф-лы (I) (R—H, галоид, низший алкил или низший алкоксил; R' — низший алкилен, обладающий 2 соединяющими связями у соседних атомов C) получают нагреванием соответствующего 1-галоид-4-метил-7-замещ.-тиаксантона с ди-*н*-бутиламиноалкаламином общей ф-лы $H_2NR'N(CH_2CH_2CH_2CH_3)_2$. Получены 1-(2-ди-*н*-бутиламиноэтиламино)-4-метил-7-хлортиаксантон и 1-(2-ди-*н*-бутиламиноэтиламино)-4-метил-7-метокситиаксантон. В. Уфимцов

**35569 П. Способ получения N-винилфентиазинов. Реппе, Фридерих, Мюллер-Тамм** (Verfahren zur Herstellung von N-Vinylphenthiazinen. Reppe Walter, Friedrich Herbert, Müller-Tamm Heinz) [Badische Anilin-& Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 946542, 2.08.56

N-винилфентиазины получают, применяя в качестве катализатора $NaNH_2$, действием $C_2H_2$ на фентиазин, незамещ. в иминогруппе. Р-цию можно проводить в присутствии р-рителей для $C_2H_2$ (N-метилпирролидона, тетрагидрофурана, $C_6H_6$, толуола, циклогексана, метилциклогексана или смесей некоторых из этих в-в) при 50—100° (лучше при т-ре ~60°). 50 ч. фентиазина (I) обрабатывают в присутствии $NaNH_2$ и 60 ч. N-метилпирролидона в качающемся автоклаве смесью $N_2$ и $C_2H_2$ (10 *ат* $N_2$) при 60° (общее давл. 25 *ат*). $C_2H_2$ нагнетают по мере надобности. Через 8—10 час. поглощение $C_2H_2$ прекращается. Полученный р-р выливают в двойной объем воды. Выпавший N-винилфентиазин (II) отсасывают и сушат; т. пл. 76°, выход ~ 100%. Продукт очищают перегонкой или кристаллизацией из абс. $CH_3OH$, содержащего небольшое кол-во щелочи. II получают в виде крупных кристаллов с. т. пл. 77—78°. 50 ч. I, 1 ч. $Na_2NH_2$ и 50 ч. тетрагидрофурана обрабатывают 8—10 час. смесью $C_2H_2$ с $N_2$ при 60°. После отгонки р-рителя из остатка выделяют II. 50 ч. I, 2 ч. $NaNH_2$, 3 ч. KOH, 0,5 ч. ZnO и 60 ч. $C_6H_6$ винилируют при 150°. Прибавляют 100 ч. $C_6H_6$, катализатор отфильтровывают, остаток после отгонки $C_6H_6$ перегоняют; т. кип. 140°/0,2 *мм*. Получают 38 ч. II, 50 ч. нафтофентиазина, 2 ч. $NaNH_2$, 0,5 ч. ZnO и 50 ч. N-метилпирролидина винилируют при 100°, полученный р-р перегоняют. При 210°/0,8 *мм* перегоняется масло, кристаллизующееся при добавлении $CH_3OH$. Кристаллы перекристаллизовывают из $CH_3OH$ или петр. эфира. N-винилнафтофентиазин образует бесцветные кристаллы с т. пл. 80—82°. Продукты (возможно в виде их производных) могут служить для получения лекарственных в-в, а также полимеров или сополимеров.

В. Красева

---

**См. также:** Общие вопросы 35397, 35398. Алифатич. углеводороды: катализатор синтеза 34934, аддукты с мочевиной 34285; окисление 34264. Ацетилен, выделение 35464. Кислородсодержащие в-ва алифатич. ряда 35381, 35458, 35460. Фтористые алкилы, синтез 34463. Фторангидриды карбоновых к-т 34468. Алифатич. нитрилы 34280. Диэтиламиноэтанол, эфиры 34381. Тритон Б, получение 34342. ω-Аминоэнантовая к-та 34283. Капролактам, производные 34279. Диметилхлорсилан 34444. Циклопентадиен, обзор 34291. Бензол, алкилирование 34315. Хлорбензол, алкилирование 34314. Антрацен, хлорметилирование 34359. Фуран, ацилирование 34371. Пиридиновые основания, деметилирование 34392

## ПРОМЫШЛЕННЫЙ СИНТЕЗ КРАСИТЕЛЕЙ

Редактор *Н. А. Медвыховская*

**35570. Ароматические диазосоединения. XVII. Темнокоричневые прямые красители, обладающие высокой устойчивостью к свету. Поскочил, Аллан** (Aromatické diazosloučeniny. XVII. Tmavohnědá přímá barviva o vysokých stálostech na světle. Poskočil Jaroslav, Allan Zdeněk J.), Chem. listy, 1954, 48, № 12, 1782—1886 (чеш.); Сб. чехосл. хим. работ, 1955, 20, № 3, 609—614 (нем.; рез. русс.)

На основе патентных данных приготовлен ряд светопрочных прямых коричневых красителей и изучены их свойства; синтезированы также новые красители с улучшенными свойствами. 12,85 *г* (0,05 *М*) хлоргидрата бензидина (I) в 100 *мл* воды и 50 *мл* 2,5 н. HCl диазотируют (0°, 10 мин.) 40 *мл* 2,5 н. $NaNO_2$, через 1 час нейтрализуют 10 *мл* 2,5 н. $Na_2CO_3$, при 0° добавляют р-р 7,6 *г* салициловой к-ты (II) в 80 *мл* воды и 22 *мл* 2,5 н. NaOH и за 20 мин. еще 27,5 *мл* 2,5 н. NaOH при 3—5°, перемешивают до исчезновения диазосоединения, прибавляют при 10—15° р-р 11,75 *г* 95%-ной 1-нафтиламин-6-сульфокислоты (III) в 120 *мл* воды и 20 *мл* 2,5 н. $Na_2CO_3$, перемешивают ~16 час., прибавляют 13 *мл* 50% ной $H_2SO_4$ и диазотируют 25 *мл* 2,5 н. $NaNO_2$ (20 мин. 10—18°), перемешивают 4 часа и отфильтровывают диазосоединение (IV). Пасту IV (из 0,05 моля I) размешивают в 250 *мл* воды и прибавляют р-р 7,25 *г* 8-оксихинолина (V) в 200 *мл* воды и 20 *мл* 2,5 н. NaOH, охлажд. до 0°, в течение 30 мин. прибавляют 60 *мл* 2,5 н. $Na_2CO_3$, перемешивают ~16 час. и высаливанием при 60° 60 *г* NaCl выделяют 43,2 *г* красно-коричневого красителя II ← I → III → V. Аналогично из IV (из 0,05 моля I) и 3,62 *г* V получают 44,25 *г* красно-коричневого красителя II ← I → III → V ← III → I → II. К смеси IV (из 0,05 моля I) 250 *мл* воды и 250 *г* льда за 30 мин. при 4° прибавляют р-р 11,75 *г* 95%-ной III в 80 *мл* воды и 40 *мл* 2,5 н. $Na_2CO_3$ и за 1 час еще 10 *мл* 2,5 н. $Na_2CO_3$, перемешивают 16 час., высаливают 50 *г* NaCl и отфильтровывают; полученное в-во диазотируют по обычному способу при 10—12°. Полученный р-р диазосоединения (VI) сочетают с 3,63 *г* V и высаливанием 160 *г* NaCl выделяют шоколадно-коричневый краситель II ← I → III → III → → V. Дезаминирование р-ра VI (перемешивание 1,5 часа с 20 *г* HCOONa при 60—65°) приводит к образованию светло-красно-коричневого красителя состава II ← I → → III → III (дезаминированный). Получены также азокрасители II ← I → III → 1-окси-2-нафтойная к-та (VII), VII ← I → III → VII и V ← III ← I → III → V. Приведена таблица устойчивости полученных красителей к свету, воде, стирке при 40—60° и поту. Сообщение XVI см. РЖХим, 1955, 55450.

И. Котляревский

**35571. Ароматические диазосоединения. XVIII. Новые красные и фиолетовые красители, производные бензтриазола, непосредственно окрашивающие хлопок. Мужик, Аллан** (Aromatické diazosloučeniny XVIII. Nová červená a fialová barviva odvozená od benzotriazolu, přímo táhnoucí na bavlnu. Mužík Ferdinand, Allan Zdeněk J.), Chem. listy, 1954, 48, № 12, 1787—1793 (чеш.); Сб. чехосл. хим. работ, 1955, 20, № 3, 615—622 (нем.; рез. русс.)

Для получения новых красных и фиолетовых светопрочных красителей, непосредственно окрашивающих хлопок, синтезирован ряд азокрасителей — производных бензтриазола. По первому способу исходными являются соединения, содержащие триазольное кольцо: 2-(4′-окси-3′-карбоксифенил)-5-аминобензтриазол (I), 2-(4′-окси-3′-карбоксифенил)-5-амино-6-метоксибензтриазол (II), ангулярный 2,5-*бис*-(4′-амино-3′-сульфофенил)-бензодитриазол (III) и 2-(5″-окси-7″-сульфо-2″-нафтил)-нафто-(1′ : 2′)-триазол-5-сульфокислота (IV). По второму способу исходят из 3,3′-диметоксибензидина (V), который диазотируют и сочетают последовательно с двумя различными компонентами; полученные азосоединения окисляют с помощью Cu-солей с образованием производных триазола. 13,6 *г* моноазосоединения, полученного сочетанием 5-диазо-2-оксибензойной к-ты (VI) с *м*-фенилендиамином (VII) окисляют воздухом (2,5 часа, 85—90°) в среде 100 *мл* 2,5 н. NaOH и 100 *мл* воды в присутствии 1 *г* $MnSO_4 \cdot 4H_2O$ и 0,8 *г* $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, разбавляют 300 *мл* кипящей воды, очищают с активированным углем, отделяют последний, фильтрат подкисляют HCl (к-той) и получают 8,4 *г* I. Сочетание диазотированного I с 2-нафтол-3,6-дисульфокислотой (VIII) дает

красный краситель [$\lambda_{макс}$ (в $H_2SO_4$), 538, 501,5 *мμ*]. К р-ру 24 *г* сульфата 2,4-диаминоанизола в 300 *мл* воды и 20 *мл* 2,5 н. HCl прибавляют 0,1 моля VI и при

III

5° в течение 1 часа подщелачивают содой, перемешивают ~16 час., добавляют 100 *мл* 2,5 н. $Na_2CO_3$, нагревают до 75°; полученное моноазосоединение окисляют аналогично I, получают II. При сочетании диазотированного II с VIII получают синевато-красный краситель [$\lambda_{макс}$ (в $H_2SO_4$) 574, 536,5 *мμ*]. Смесь 198,1 *г* 94,9%-ной *п*-фенилдиаминсульфокислоты, 500 *мл* воды и 252 *г* дигидрата щавелевой к-ты кипятят 8 час., получают *п*-амино-*о*-сульфооксаниловую к-ту (IX), выход 75,4%. Строение IX подтверждено дезаминированием [диазотирование, нагревание (60°) с HCOONa, щел. гидролиз] до ортаниловой к-ты. Продукт сочетания диазотированной IX с VII кипятят 0,5 часа с $CuSO_4$ в водн. пиридине, Cu-соль переводят в Na-соль (4%-ный NaOH, $Na_2S_2O_4$, 70°), вновь сочетают с диазотированной IX и окисляют в водн. пиридине посредством $CuSO_4$; Cu-соль III обрабатывают разб. $H_2SO_4$, кипятят с NaOH, выделяют III. 0,1 моля Na-соли 2-амино-5-нафтол-7-сульфокислоты в 70 *мл* воды и 200 *мл* 40%-ного р-ра Na-соли 1,3-ксилолсульфокислоты диазотируют при 20° 7,5 *г* $NaNO_2$ в 20 *мл* воды и 30 *мл* 10 н. HCl, вводят 0,11 моля Na-соли 2-нафтиламин-5-сульфокислоты и 40 *мл* 20%-ного р-ра $CH_3COONa$, затем приливают при 10° за 2 часа 90 *мл* 20%-ного $CH_3COONa$, перемешивают 16 час. Краситель выделяют высаливанием 116 *г* NaCl, отфильтровывают, растворяют в воде, окисляют 60 *г* $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ в 150 *мл* воды, 190 *мл* 16%-ного $NH_3$ и 50 *мл* 2,5 н. NaOH при 70°, подкисляют $H_2SO_4$, высаливают NaCl, получают 23,5 *г* IV. При сочетании IV с 4-диазоазобензол-3,4′-дисульфокислотой получают синевато-красный краситель, а при сочетании с диазотированной 2-(4′-аминофенил)-6-метилбензтиазол-3′,7-дисульфокислотой — красный. 4,88 *г* V диазотируют в 110 *мл* воды и 8 *мл* 35%-ной HCl прибавлением 16 *мл* 2,5 н. $NaNO_2$ и сочетают с 9,8 *г* 2-нафтиламин-3,6-дисульфокислоты (X) в 50 *мл* р-ра соды и 3 *мм* 20%-ного $CH_3COONa$, прибавляют в течение 5 час. при 20° еще 10 *мл* 2,5 н. $Na_2CO_3$, перемешивают 16 час., вводят при 2° р-р 8 *г* 2-анилино-5-нафтол-7-сульфокислоты (0,024 моля) и 0,024 моля соды в 200 *мл* воды, прибавляют 10 *г* соды и через 3 часа высаливают при 100° 68 *г* NaCl; отфильтрованный осадок перемешивают 16 час. с 12,1 *г* $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ в 28 *мл* воды и 8,3 *г* $CH_3COONa$, сушат при 120°, получают светопрочный синевато-фиолетовый краситель (XI). Аналогично XI получены красители сочетанием диазотированного V последовательно с X и 1-(4′-сульфофенил)-3-метилпиразолоном-5 (XII); с 2-нафтиламин-5,7-дисульфокислотой и XII; с 1-нафтиламин-4-сульфокислотой и XII; с 2-нафтиламин-6-сульфокислотой (XIII) и XII. К нейтр. р-ру 9,6 *г* 77%-ной 1-нафтол-3,8-дисульфокислоты и соды в 100 *мл* воды прибавляют 5,5 *г* соды и при 0° приливают к р-ру 4,88 *г* диазотированного V, перемешивают при 0° 15 мин., поддерживая р-цию слабощелочной прибавлением HCl (к-ты), добавляют р-р 5,2 *г* XIII и эквивалентное кол-во соды в 200 *мл* воды, перемешивают 16 час. при 20°, краситель высаливают 26,4 *г* NaCl при 95° и отфильтровывают при 60°. Аналогично получены красители сочетанием V с VIII и XIII или с 1-нафтол-3,6-дисульфокислотой и XIII, а также из бензидина, 2-нафтол-6,8-дисульфокислоты и XIII. Приведены таблицы устойчивости полученных красителей к свету, воде, стирке при 40° и поту И. К.

35572. **Ароматические диазосоединения XIX. Азосочетание *м*-фенилендиамина с солями бензолдиазонийсульфокислот. Мужик, Аллан** (Aromatické diazosloučeniny XIX. Kopulace *m*-fenylendiaminu s benzendiazoniumsulfonany. Mužik Ferdinand, Allan Zdeněk J.), Chem. listy, 1955, **49**, № 2, 212—218 (чешск.); Сб. чехосл. хим. работ, 1955, **20**, № 3, 623—630 (нем.; рез. русс.)

При сочетании *м*-фенилендиамина (I) с 2 молями диазотированной *о*-(II), *м*-(III) или *п*-аминобензолсульфокислоты (IV) получают моно-, *дис*- и *трис*-азокрасители, относительное кол-во которых зависит от pH реакционной среды и положения $SO_3$ H-группы в II—IV (даны диазосоединение, его кол-во в молях, среда, кол-во в мол. % моно-, *симм-дис-*, *асимм-дис-* и *трис*-азокрасителей); II, 2, $NaHCO_3$, 26, 9, 39, 26; III, 2, $NaHCO_3$, 45, 5, 7, 43; IV, 2, кислая, 33, 3—4, 30, 33; IV, 2, $NaHCO_3$, 27, 5, 34, 34; IV, 2, $Na_2CO_3$, 20, 48, 16, 16; 2,2 моля диазотированного анилина (V), разб. $CH_3COOH$, 6, 39, 22, 33; 2,2 моля V, $Na_2SO_3$, 7, 54, 21, 18. Моно-, *бис*- и *трис*- азокрасители разделены хроматографически на бумаге (р-ритель 16%-ный $NH_3$) и кол-во их оценено сравнением с этанолами, причем в качестве эталонов вместо дисазокрасителей из I применялись аналогичные азокрасители из 2,6-диаминотолуола (VI) и 2,4-диаминотолуола (VII). Смесь 0,05 моля хлоргидрата I, 100 *мл* воды и слабокислой суспензии 0,1 моля IV перемешивали 18 час. при 5—15°, затем в течение 5 час. была нейтрализована 2,5 н. $Na_2CO_3$ и через 10 час. доведена до щел. р-ции тем же р-ром $Na_2CO_3$, после прибавления NaCl и подкисления HCl (к-той) получено 25,6 *г* смеси азокрасителей (состав см. выше). В щел. среде сочетание проведено также, но к смеси предварительно добавлено в одном случае 500 *мл* насыщ. р-ра $NaHCO_3$, в другом — р-р 45 *г* соды в 500 *мл* воды. После сочетания I с III (проведено как выше указано) полученный р-р азокрасителей непосредственно хроматографировался. При сочетании I и II получено 27,5 *г* смеси азокрасителей. 2,4,6-*трис*-(*п*-сульфобензолазо)-*м*-фенилендиамин получен следующим образом: к 0,05 моля хлоргидрата I в 200 *мл* воды при перемешивании прибавляют при 5° суспензию 0,165 моля IV и в течение 2 час. 40 *г* $NaHCO_3$ и на следующий день высаливают. Аналогичным образом сочетанием хлоргидрата I и III получают 2,4,6-*трис*-(*м*-сульфобензолазо)-*м*-фенилендиамин. Также получены *дис*-азокрасители из II, III или IV с VI или VIII. 4,6-*бис*-(*п*-метокси-*м*-сульфобензолазо)-*м*-фенилендиамин (23 *г*) получен путем прибавления при 15° в течение 2 час. при перемешивании 67 *г* $NaHCO_3$ к смеси 0,067 моля хлоргидрата I и слабокислой суспензии 0,2 моля диазотированного 3-сульфо-4-аминоанизола, полученный краситель содержит примесь асимм. дисазокрасителя; в маточном р-ре окислением аммиачным р-ром $CuSO_4$ обнаружен трисазокраситель. И. К.

35573. **Исследования в области индигоидных красителей. Часть XIV. Тиоиндигоидные красители, производные дифенил-4,4′-дисульфокислоты. Часть XV. Тиоиндигоидные красители, производные 2,7-нафталиндисульфокислоты. Датта, Мандал** (Studies in indigoid dyes. Part XIV. Thioindigoid dyes derived from diphenyl-4 : 4′-disulphonic acid. Part XV. Thioindigoid dyes derived from naphthalene-2,7-disulphonic acid. Dutta Paresh Chandra, Mandal Dasrath), J. Indian Chem. Soc., 1955, **32**, № 6, 339—343; № 7, 423—426 (англ.)

*Часть XIV*. Полагали, что *бис*-тиоиндоксилы (I), благодаря наличию в одной молекуле 2 индигоидных хромофоров, дадут красители, окрашивающие в более яркие и глубокие тона, чем тиоиндигоидные, полу-

ченные из дифенил-4-моносульфокислоты. При попытке синтеза **I** из дифенил-4,4′-дисульфокислоты (**II**) по схеме: **II** → дифенил-4,4′-дисульфохлорид (**III**) → дифенил-4,4′-дитиол (**IV**) → дифенил-4,4′-дитиогликолевая к-та (**V**) → **I**, оказалось, что в результате замыкания в цикл лишь одной из двух $HOOCCH_2S$—групп **V**, последняя стадия протекает с образованием вместо **I**, монотиоиндоксилтиогликолевой к-ты (**VI**), которой можно приписать также строение лактона. Строение **VI** подтверждается р-циями с равномолекулярными кол-вами *о*-дикетонов, приводящими к образованию монотиоиндигоидных красителей. При окислении **VI** в щел. р-ре $K_3Fe(CN)_6$ образуется синий краситель, вероятно, Na-соль дифенилтиоиндиго-4,4′-дитиогликолевой к-ты (**VII**). Синтезированные красители растворяются с желтой окраской в р-рах $Na_2S_2O_4$ и регенерируются из них при окислении; окрашивают хлопчатобумажное волокно в более глубокий цвет, чем аналогичные красители из дифенилмоносульфокислоты. Смесь 15,4 *г* дифенила и 25 *г* конц. $H_2SO_4$ нагревают 2 часа при 140°, по охлаждении разбавляют водой, отфильтровывают неизмененный дифенил, фильтрат кипятят с избытком порошка CuO, фильтруют горячий р-р Cu-соли **II** от почти нерастворимой Cu-соли моносульфокислоты, дважды извлекают осадок горячей водой, упаривают фильтраты до небольшого объема, обрабатывают при т-ре кипения $K_2CO_3$, фильтруют и после упарки высаливают KCl и кристаллизуют K-соль **II** из воды, выход 80—85%. Смесь 40 *г* K-соли **II** с 55 *г* $PCl_5$ и 10 *мл* $POCl_3$ нагревают 1 час при 140°, отгоняют $POCl_3$ в вакууме и выливанием смеси на лед выделяют 32 *г* **III**, т. пл. 211° (из толуола). К насыщ. р-ру HCl в 50 *мл* абс. спирта прибавляют 25 *г* кристаллич. $SnCl_2$, в кипящий р-р прибавляют понемногу р-р 5 *г* **III** в 50 *мл* сухого $C_6H_6$, кипятят 1 час и отгонкой ~50% объема жидкости выделяют 3 *г* **IV**. К р-ру 4,36 *г* **IV** в 50 *мл* 10%-ного NaOH прибавляют р-р 4 *г* $ClCH_2COOH$, нейтрализованный р-ром NaOH, разбавляют 50 *мл* воды, нагревают 1 час при 100°, разбавляют большим объемом воды, кипятят и фильтруют горячим, извлечением осадка горячей водой и подкислением фильтрата HCl (к-той) выделяют 5,8 *г* **V**. Суспензию 4 *г* **V** в 40 *мл* петр. эфира с добавкой 5,6 *г* $PCl_5$ и 2 капель пиридина кипятят 1 час, фильтруют и охлаждением выделяют хлорангидрид **V** (т. пл. 65—66°), который отделяют, растворяют в 40 *мл* петр. эфира, обрабатывают постепенно 4 *г* безводн. $AlCl_3$, кипятят до прекращения выделения HCl, охлаждают, декантируют р-ритель и разложением комплекса смесью льда и конц. HCl выделяют **VI**, т. пл. 189—203° (из разб. $CH_3COOH$). Профильтрованный р-р 2 *г* **VI** в 5%-ном NaOH обрабатывают р-ром $K_3Fe(CN)_6$ до полного выделения осадка **VII**. К р-ру **VI** в $CH_3COOH$ прибавляют р-р изатина в $CH_3COOH$, нагревают до начала выделения осадка, добавляют 0,5 *мл* HCl, кипятят 15 мин. и фильтрованием выделяют дифенил-4,5-тиофено-4′-(тиогликолевая к-та)-3-индолиндиго, т. пл. > 310° (из $C_6H_5NO_2$), который окрашивает хлопок из гидросульфитного куба в фиолетовый цвет. Аналогично из **VI** и иных *о*-дикетонов получены другие монотиоиндигоидные красители (указаны ортодикетоны, т. пл. красителя в °C, оттенок выкраски по хлопку): 5,7-динитроизатин, 215, темно-шоколадный, *м*-бромизатин, > 290, розовато-фиолетовый, аценафтенхинон, > 300, розовато-фиолетовый; 5-нитроаценафтенхинон, > 310, ярко-синий; 5-бромаценафтенхинон, 160, ярко-розовый, 5,6-динитроаценафтенхинон, > 300, зеленовато-серый; фенантренхинон, > 300, шоколадно-коричневый; ацеантрахинон, > 300, медно-красный. В тех же условиях, при р-ции **VI** с бисульфитным соединением глиоксаля получают этилентиоиндигоидный краситель, $C_{34}H_{22}O_6S_4$, т. пл. > 300°, окрашивающий хлопок в синевато-фиолетовый цвет. О. Чернцов

*XV*. Превращением 2,7-нафталиндисульфокислоты в соответствующий дисульфохлорид, восстановлением последнего в 2,7-нафталиндимеркаптан и конденсацией последнего с $ClCH_2COONa$ получают нафталин-2,7-дитиогликолевую к-ту (**VIII**). Циклизацией хлорангидрида **VIII** получают 2,1-нафто-(3′-окси-1′-тиофен)-7-тиогликолевую к-ту ф-лы (**IX**), которая может существовать также в лактонной форме; при этой циклизации реагирует лишь одна группировка тиогликолевой к-ты. При окислении **IX**, а также при р-ции **IX** с *о*-дикетонами образуются соответствующие тиоиндигоидные красители, содержащие остаток нафто-2,1-тиофено-7-тиогликолевой к-ты ф-лы (**X**). К р-ру 3 *г* 2,7-нафталиндимеркаптана в 20 *мл* 10%-ного водн. NaOH прибавляют р-р 3 *г* $ClCH_2COOH$, нейтрализованный NaOH, нагревают 1 час при 100°, фильтруют и подкислением HCl (к-той) выделяют **VIII**, т. пл. 186—187° (из разб. сп.). Суспензию 4 *г* **VIII** в 40 *мл* петр. эфира (т. кип. 60—80°) с 6 *г* $PCl_5$ и 2 каплями пиридина кипятят 1 час, декантируют прозрачный р-р от смолы и охлаждением выделяют в-во (т. пл. 70—71°), которое вновь растворяют в 50 *мл* петр. эфира, постепенно прибавляют 4 *г* безводн. порошка $AlCl_3$, кипятят до прекращения выделения HCl, по охлаждении удаляют петр. эфир и обработкой льдом и конц. HCl выделяют **IX**. Растворением **IX** в разб. NaOH, прибавлением $K_3Fe(CN)_6$ и подкислением фильтрата получают *бис*-2,1-нафтотиоиндиго-7,7′-дитиогликолевую к-ту, темно-шоколадный порошок, т. пл. > 300° (из нитробензола), окрашивает хлопковое волокно в синий цвет. Р-р изатина в $CH_3COOH$ прибавляют к р-ру **IX** в $CH_3COOH$ и нагревают до изменения окраски р-ра из оранжево-красной в кроваво-красную, подкисляют 0,5 *мл* конц. HCl и кипятят 15 мин., горячим фильтрованием выделяют нафто-2,1-тиофено-7-(тиогликолевая к-та)-3′-индолиндиго, розово-красный порошок, т. пл. > 310° (из нитробензола), окрашивает хлопковое волокно в красный цвет. Аналогично из **IX** и *о*-дикетонов получают соответствующие нафто-2,1-тиофен-7-(тиогликолевая к-та)-R-индиго (указаны исходный *о*-дикетон, R, т. пл. в °C (из нитробензола), цвет тиоиндигоидного красителя и цвет выкраски на хлопковом волокне): 5,7-динитроизатин, 3′-(5′,7′-динитро)-индол, > 310, темно-шоколадный, шоколадно-коричневый; *м*-бромизатин, 3′-(6′-бром)-индол, > 300, фиолетовый, розовато-фиолетовый; аценафтенхинон, 2′-аценафтилен, > 310, ярко-красный, розовато-красный; 5-нитроаценафтенхинон, 2′-(5′- или 6′-нитро)-аценафтилен, > 300, красновато-коричневый, зеленовато-серый; 5,6-динитроаценафтенхионон, 2′-(5′,6′-динитро)-аценафтилен, > 305, шоколадно-красный, шоколадный; фенантренхинон, 9′-денантрен, > 300, темно-фиолетовый, фиолетовый; ацеантренхинон, 1′-ацеантрилен, > 300, темно-коричневый, медно-красный. Прибавляют водн. р-р глиоксальбисульфита к спирт. р-ру **IX**, затем 5 *мл* конц. HCl и кипячением в течение 1 часа получают *бис*-нафто-2,1-тиофено-7-(тиогликолевую к-ту)-этилениндиго, темно-коричневые кристаллы, т. пл. > 300° (из нитробензола), окрашивают хлопковое волокно в темно-фиолетовый цвет. Часть XIII см. РЖХим, 1957, 16874. В. Уфимцев

---

**35574 К. Химия красителей. Крижан** (Chémia farieb. Križan Vladimír. Bratislava, SNTL, 1955, 158, 2 s., il., 9.60 Kčs) (словац.)

**35575 К. Химия и технология азокрасителей. Рейкель** (Chimia şi tehnologia colorantilor azo ci. Reichel I. Bucureşti, Acad. R. P. R., 1955, 352 p., il., 15.55 lei.) (рум.)

---

**35576 П. Дисазокрасители** (Disazo dyestuffs) [Imperial Chemical Inds. Ltd]. Австрал. пат. 20143, 29.03.56

Патентуются дисазокрасители, строение которых в форме свободных к-т соответствует общей ф-ле (I) (один X — H, другой X — сульфогруппа; R — H, бензоил или фенил, возможно замещенные галоидом, метилом, трифторметилом или алкоксилом). Патентуется также способ получения вышеназванных красителей. В. Уфимцев

**35577 П. Способ получения дисазокрасителя** (Verfahren zur Herstellung eines Disazofarbstoffes) [Ciba A.-G.]. Швейц. пат. 298138, 1.07.54 [Chem. Abstrs, 1955, 49, № 18, 12844—12845 (англ.)]

Желтый дисазокраситель для волокон хлопка и регенерированной целлюлозы получают конденсацией фосгена с 4-амино-3′-карбокси-4′-окси-2-метилазобензол-5′-сульфокислотой (I) и 4-амино-3′-карбокси-2-хлор-4′-оксиазобензолом (II) с образованием производного мочевины. Диазотируют 17,25 *г* 2-хлор-4-нитроанилина и сочетают в слабощел. среде с 13,8 *г* салициловой к-ты; восстановлением нитрогруппы р-ром 9,2 *г* NaHS в 50 *мл* воды при 60—70° получают II. 25,1 *г* I и 29,1 *г* II растворяют в 2 *л* воды, подщелачивают р-р содой, прибавляют Na-ацетат в качестве буфера и обрабатывают фосгеном при 35—40°, получают желтовато-коричневый порошок, дающий в воде оранжевый р-р; он окрашивает волокна хлопка и регенерированной целлюлозы в прочный желтый цвет, делающийся несколько краснее при последующей обработке Cu-отдающими средствами. В. Уфимцев

**35578 П. Тетракисазокрасители. Боссар, Биттерлин** (Tetrakisazo dyestuffs. Bossard Werner, Bitterlin Otto) [J. R. Geigy A.-G.]. Канад. пат. 514853, 19.07.55

Патентуются тетракисазокрасители общей ф-лы (I) (R — арил, содержащий по крайней мере 1 группу, способствующую растворению в воде, X — H или оксигруппа). В частности, патентуются следующие красители ф-лы I: а) в ядре A азогруппа и ацильная группа находятся в пара-положении друг к другу: X-оксигруппа; б) аналогично «а», R — остаток диазотированной 4-аминофенол-2-карбоновой к-ты; в) аналогично «а», R — остаток метаниловой к-ты. В. Уфимцев

**35579 П. Получение серусодержащих продуктов и их продукты конденсации** (Production of compounds containing sulphur and of condensation products thereof) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Англ. пат. 739250, 26.10.55

S-содержащие соединения получают при р-ции галоидных соединений антрахинонового ряда или галоидных соединений производных антрахинона, содержащих конденсированное ядро, с сульфидами щел. металлов, в случае необходимости в присутствии S; р-цию проводят в плаве по крайней мере одной растворимой в воде соли карбоновой к-ты. Получаемые продукты могут быть конденсированы дальше, без выделения, в присутствии щел. агентов. Напр., следующие соединения нагревают с $Na_2S$ в плаве Na- и K-ацетатов: а) 1-хлорантрахинон, б) 1-хлор-2-метилантрахинон, в) 1-хлор-4-бензоиламиноантрахинон, г) 1-амино-2-бромантрахинон; при этом происходит образование соответствующих диантрахинонилсульфидов. Также Bz1-хлор- или- бромбензантрон конденсируют в аналогичном плаве с S и $Na_2S$, после чего выделяют полученный Bz1, Bz1′-дибензантронилсульфид или без выделения конденсируют с прибавлением поташа до изодибензантрона. В качестве пригодных для проведения р-ции солей указаны щел., щел.-зем. или N-содержащих оснований (напр., триэтаноламина) соли со следующими к-тами: муравьиной, уксусной, пропионовой, адипиновой, высших жирных, бензойной и фталевой к-т. В. Уфимцев

**35580 П. Концентрированные готовые к употреблению жидкие растворы восстановленных сернистых красителей из индофенолов** (Concentrated ready-to-dye liquid reduced indophenol sulphurized vat dyestuffs) [Southern Dyestuffs Corp.]. Англ. пат. 735714, 24.08.55

Концентрированные фильтрующиеся водн. р-ры восстановленных сернистых красителей (К) из индофенолов содержат небольшие, но достаточные кол-ва гидротропного средства; они имеют сравнительно высокую конц-ию К и повышенную устойчивость против выделения К в осадок и образования смол. Присутствие гидротропного средства позволяет поддерживать сравнительно высокую конц-ию едкой щелочи (напр. до 2—4%) без осаждения К и смолообразования. Эти К получены осернением карбазолиндофенола и N-(4-оксифенил)-β-нафтиламина. В качестве гидротропных средств применяют Na, K и $NH_4$-соли карбоновых и сульфокислот и их производных, напр. фенилуксусной и *о*-толуиловой к-т, ксилол-, цимол-*n*-толуол- и нафталинсульфокислот, метаниловой и сульфаниловой к-т, тетрагидронафталин-β-сульфокислоты и тетрагидронафталин-β-карбоновой к-ты, N-бензил- и N,N-дибензилсульфаниловых к-т. В качестве гидротропных средств указаны также сульфобетаины, но Na-соль ксилолсульфокислоты и Na-соль *n*-толуолсульфокислоты (I) заметно их превосходят. Гидротропные средства применяют в кол-ве 3—15% от веса конечного р-ра; можно также применять смеси этих в-в. Прибавление растворимого в воде р-рителя (напр. глицерина, диэтиленгликоля, тиодиэтиленгликоля или гликолевых эфиров) может действовать благоприятно. Эти конц. р-ры готовят прибавлением пасты К к р-ру гидротропного средства, после чего прибавляют восстановитель и щелочь. В примерах указано растворение продуктов осернения карбазолиндофенола полисульфидом в воде, содержащей в качестве гидротропного средства следующие в-ва: Na-соль ксилолсульфокислоты. Na-соль I, Na-соль метаниловой к-ты, Na-соль тетрагидронафталинсульфокислоты, мочевину или тиомочевину. Аналогично продукт осернения 4-оксифенил-β-нафтиламина растворяют в воде, содержащей Na-соли сульфокислоты, напр. I или метаниловой к-ты, гексаметилентетрамин, мочевину или тиомочевину. Все р-ры затем восстанавливают NaSH. В. Уфимцев

**35581 П. Способ получения кислотных серых красителей антрахинонового ряда. Зедльмайр** (Verfahren zur Herstellung von grauen, sauren Farbstoffen der Anthrachinonreihe. Seldmayr Robert) [Farbwerke Hoechst, vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 889339, 10.09.53 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 23, 5429 (нем.)]

1-амино-2,4-дигалоидантрахиноны конденсируют в высококипящем органич. р-рителе (напр., $C_6H_5NO_2$ или галоидбензоле) в присутствии связывающих к-ту и каталитически действующих средств при т-ре кипения с ариламинами и сульфируют полученные основания красителя (ОК). Получаемые сульфированные красители (СК) окрашивают животные волокна в очень светопрочные цвета. 52 ч. 1-амино-2,4-дибромантрахинона (I), 270 ч. *о*-дихлорбензола, 17,4 ч. *п*-толуидина, 20 ч. безводн. Na-ацетата, 0,7 ч. Cu-ацетата и 0,7 ч. Cu-бронзы нагревают ~6 час. при кипении, охлаждают до 80° и приливают 270 объемн. ч. спирта, охлаждают 12 час. без перемешивания, выливают в 1 *л* спирта, отфильтровывают и промывают спиртом и кипящей водой ОК, синевато-серый кристаллич. порошок, т. пл. > 290°, растворяющийся в конц. $H_2SO_4$ с чистой зеленой окраской и при сульфировании образующий сульфокислоту, окрашивающую волокна шерсти и шелка в светопрочный серый цвет. Аналогично получены следующие красители (приведены исходные в-ва, цвета порошка и р-ра ОК в конц. $H_2SO_4$ и окраски СК на волокнах шерсти и (или шелка): 1-амино-2,4-дихлорантрахинон (II), и *п*-хлоранилин, серо-фиолетовый, т. пл. > 290°, темно-зеленый, сине-серый; II и *м*-хлоранилин, —, —, —; II и *п*-анизидин, серовато-черный, зеленый, сине-серый; I и 2-амино-5,6,7,8-тетрагидронафталин, серо-фиолетовый, зеленый, нейтр. серый; II и 4-аминодифенил, темный, сине-зеленый, сине-серый; II и анилин, —, чистый зеленый, фиолетово-серый; I и *о*-толуидин, фиолетово-серый, —, серый. В. Уфимцев

**35582 П. Способ получения содержащих и не содержащих металла S-изотиокарбамидофталоцианинов.** **Оно, Цуцуми** (金屬不含或は金屬含有のフタロシアニル—S—イソチオカルバミド類の製造法. 小野信文郎, 堤洋) [日本化薬株式會社, [Нихон Каяку Кабусики Кайся]. Япон. пат. 5182, 27.07.55

Содержащие и не содержащие металла S-изотиокарбамидофталоцианины получают диазотированием соответствующих содержащих или не содержащих металла аминофталоцианинов, после чего полученные соли диазония подвергают р-ции с тиомочевиной. К суспензии 4,9 ч. Cu-4,4′,4″,4‴-тетрааминофталоцианина, взятого в форме 35%-ной пасты, в 65 ч. 20%-ной HCl при 10° приливают по каплям р-р 2,2 ч. $NaNO_2$ в форме 5%-ного водн. р-ра. К полученному р-ру диазония прибавляют р-р 10 ч. тиомочевины в 170 ч. воды и 40 ч. льда и размешивают 1 час. После того как при т-ре около — 10° выделение $N_2$ уменьшится, размешивают еще 30 мин. при 0°, нагревают 2 часа до окончания р-ции, фильтруют, промывают 100 ч. 10%-ной HCl и сушат при 60°, получают ~6,3 ч. хлоргидрата Cu-4,4′,4″,4‴-тетра-(S-изотиокарбамидо)-фталоцианина. Последний обработкой водн. р-ром $Na_2SO_4$ превращают в трудно растворимый сульфат, являющийся красителем, окрашивающим растительные волокна в яркий прочный синий цвет. Аналогично из 4,7 ч. Cu-4,4′,4″-триаминофталоцианина (25%-ная паста), 1,6 ч. $NaNO_2$, в форме 4%-ного водн. р-ра, получают 5,5 ч. хлоргидрата Cu-4,4′,4″-три-(S-изотиокарбамидо)-фталоцианина; из 4,9 ч. Ni-4,4′,4″,4‴-тетрааминофталоцианина — 6,6 ч. хлоргидрата Ni-4,4′,4″,4‴-тетра-(S-изотиокарбамидо)-фталоцианина; из 4,4 ч. 4,4′,4″,4‴-тетрааминофталоцианина, не содержащего металла, ~6 ч. хлоргидрата 4,4′,4″,4‴-тетра-(S-изотиокарбамидо)-фталоцианина, не содержащего металла; из 6 ч. Cu-4,4′,4″,4‴-тетраамино-5,5′,5″,5‴-тетрахлорфталоцианина — ~7,3 ч. хлоргидрата Cu-4,4′,4″,4‴-тетра-(S-изотиокарбамидо)-5,5′,5″,5‴-тетрахлорфталоцианина; из 4,9 ч. Cu-4, 4′, 4″, 4‴-тетрааминофталоцианина N-этилтиомочевины — ~7 ч. 4,4′,4″,4‴-тетра-(S-изотио-N-этилкарбамидо)-фталоцианина; из 4,9 ч. Cu-3,3′,3″,3‴-тетрааминофталоцианина — ~6,3 ч. Cu-3,3′,3″,3‴-тетра-(S-изотиокарбамидо)-фталоцианина. В. Уфимцев

**35583 П. Способ получения хромирующихся красителей фталоцианинового ряда. Бинерт, Бауман, Бурнелейт** (Verfahren zur Herstellung von Chromierungsfarbstoffen der Phthalocyaninreihe. Bienert Berthold, Baumann Fritz, Burneleit Willi) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 906966, 18.03.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 27, 6403 (нем.)]

Хромирующиеся фталоцианиновые красители получают из сульфохлоридов фталоцианиновых красителей, содержащих по крайней мере одну сульфохлоридную группу в фенилсульфоновом остатке, р-цией с ароматич. амино-*о*-оксикарбоновыми к-тами (I) в водн. суспензии в присутствии связывающих к-ту средств или в р-ре из смеси воды и органич. р-рителя при 80—95°. При этом преимущественно применяют I, содержащие сульфогруппу; при применении I, не содержащих сульфогруппы, полученные продукты р-ции целесообразно подвергнуть сульфированию $ClSO_3H$ при 50—100°. Полученные хромирующиеся красители не линяют даже при т-ре кипения. Cu-фталоцианин из дифенилсульфон-3,4-дикарбоновой к-ты и фталевого ангидрида в присутствие $SOCl_2$ сульфируют при 90—95° $ClSO_3H$ и продукт р-ции в форме пасты подвергают р-ции с 2-окси-5-амино-3-сульфобензойной к-той при 20° или при нагревании. Полученные красители применяются при печати по хлопковым волокнам в бирюзово-синие тона.

В. Уфимцев

**35584 П. Реакция хлорирования (фталоцианинов)** (Chlorinating reactions) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Англ. пат. 736436, 7.09.55

Фталоцианины хлорируют при т-ре выше 200°, применяя в качестве хлорирующего средства и р-рителя октахлорциклопентен или декахлоринден, которые при этом превращаются в гексахлорциклопентадиен или перхлоринден, соответственно. В качестве катализатора хлорирования может присутствовать $FeCl_3$. Гексахлорциклопентадиен или перхлоринден во время хлорирования фталоцианина или по окончании его можно регенерировать пропусканием $Cl_2$. Приведены следующие примеры: а) Cu-фталоцианин сплавляют с перхлоринданом и $FeCl_3$ и перхлориндан регенерируют введением $Cl_2$ одновременно или последовательно; б) Cu-фталоцианин и не содержащий металла фталоцианин сплавляют с $FeCl_3$ и октахлорциклопентеном с одновременной или последующей регенерацией последнего. В. Уфимцев

**35585 П. Способ обработки (размола) фталоцианинового пигмента. Лейн, Страттон** (Process of finishing phthalocyanine pigments. Lane Frank W., Stratton Arthur J.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Канад. пат. 516752, 20.09.55

Способ превращения неочищ. фталоцианина (напр., полихлор-Cu-фталоцианина, содержащего > 14 атомов Cl в молекуле) в тонкодисперсный пигмент состоит в размоле его в шаровой мельнице, с шарами диам. 2,5—6,4 *мм* или подобными элементами для измельчения. Размол проводят в виде жидкой суспензии фталоцианина в 5—10-кратном весовом кол-ве органич. жидкости, не оказывающей коррозионного воздействия на оборудование для размола и достаточно летучей, для отделения ее от пигмента при перегонке с помощью пара, напр. в ацетоне. Б. Шемякин

**35586 П. Флуоресцирующие отбеливающие средства. Сартори** (Fluorescent whitening agents. Sartori Mario Francesco) [E. I. Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2715630, 16.08.55

Патентуются соединения общей ф-лы (I) (X —

сульфогруппа; У — О, S или остаток иминогруппы;

*n* — целое число ⩽2). В. Уфимцев

**35587 П. Отбеливающие средства для целлюлозных волокон. Сартори** (Whitening agents for cellulosic fiber. Sartori Mario Francesco) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2715632, 16.08.55

Патентуются соединения общей ф-лы RR′, где R′ — 4-остаток 2-фенилбензоксазола, 2-фенилметилбензоксазола, 2-фенилметоксибензоксазола или их моносульфокислот; значение R дано в предыдущем реферате, причем X карбоксильная или сульфогруппа или их растворимые в воде соли; а *n* — целое число ⩽ 2. В. Уфимцев

**35588 П. Способ получения 3,5,8,10-тетрабромпирена. Эккерт, Фукс** (Verfahren zur Darstellung von 3,5,8,10-Tetrabrompyren. Eckert Wilhelm, Fuchs Otto) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 937646, 12.01.56

3,5,8,10-тетрабромпирен (I) получают бромированием пирена (II) в водн. суспензии при обработке $Br_2$. Смесь 100 ч. II, 3 ч. Na-соли дибутилнафталинсульфокислоты и 200 ч. воды размалывают в роликовой мельнице в течение 90—100 час., суспензию смывают 400 ч. воды и в течение 5 час. приливают 325 ч. $Br_2$, причем т-ра повышается до 80—90°, эту т-ру поддерживают 10—12 час., по охлаждении отфильтровывают и хорошо промывают водой, получают I, выход 96—97%. 100 ч. II, 3 ч. Na-соли дибутилнафталинсульфокислоты и 200 ч. воды размалывают, как это указано выше, смывают 400 ч. воды и в течение 2 час. приливают 170 ч. $Br_2$, по исчезновении окраски $Br_2$ приливают 34 ч. 100%-ной $H_2SO_4$, нагревают до 60—70° и при этой т-ре в течение 5 час. приливают р-р 36 ч. $NaClO_3$ в 150 ч. воды, через 11 час. нагревают до 85—90° и по охлаждении выделяют I, выход 96—97%. 100 ч. размолотого II суспендируют в 600 ч. воды, прибавляют немного смачивающего или диспергирующего средства и 5 ч. трихлорбензола или $C_6H_5NO_2$ и бромированием, аналогично указанному выше, получают I, выход 97—98%. 100 ч. II размалывают 90—100 час. в роликовой мельнице с 1000 ч. воды, суспензию смывают 1000 ч. воды, в течение нескольких часов при сильном размешивании при 20° приливают 330 ч. $Br_2$, т-ра поднимается до 90°, выдерживают при этой т-ре 15 час. и по охлаждении выделяют I, выход 95—96%. I применяют в качестве промежуточного продукта для синтеза красителей. В. Уфимцев

**35589 П. Продукты присоединения, их получение и применение** (Nouveaux composés d'addition, leur préparation et leur emploi) [Ciba (Soc. An)]. Франц. пат. 1103291, 2.11.55 [Teintex, 1956, 21, № 6, 515, 517 (франц.)]

Патентуются соединения одной из общих ф-л R′—S—R, R′—S—CH(X)—CH(X)—Y, (Y — галоид в одной ф-ле и SCN-группа в другой) или ф-лы (I). (R — органич. остаток, атом С которого связан непосредственно с атомом S; R′ — остаток, сообщающий соединению способность переходить в куб, связанный непосредственно с атомом S через атом С арильного цикла; один X — H, другой X — органич. остаток, в частности ароматич. остаток бензольного ряда; один R″ — H, другой R″ — остаток общей ф-лы —S—CH(X)—CH(X)—Y, где Y — галоид или SCN-группа). Эти соединения являются полупродуктами, применяемыми для получения кубовых красителей. Некоторые из них пригодны в виде пигментов или в дисперсной форме для крашения волокон ацетилцеллюлозы, полиамидов и полиэфиров в желтый и оранжевый цвета. О. Славина

См. также: Цианиновые 10822Бх

## КРАШЕНИЕ И ХИМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Редакторы *О. В. Матвеева, А. И. Матецкий*

**35590. О замачивании грязной шерсти. Шеришев В. М.,** Текстильная пром-сть, 1956, № 10, 23—26

Длительность промывки шерсти в условиях, обеспечивающих ее сохранность, недостаточна для очистки от жира и загрязнений. Поэтому применяют моющие р-ры повышенной конц-ии, вследствие чего остаточная щелочность шерсти достигает 0,8—1,5% от ее веса, что вызывает потери прочности (на 10—14%), разрушение чешуйчатого слоя, снижение упругости. Уменьшения остаточного содержания щелочи в шерсти можно достигнуть, заменяя в моющих р-рах мыло синтетич. препаратами, а также применяя предварительное замачивание грязной шерсти в первой барке моечного агрегата при непрерывной циркуляции и очистке р-ра. Внедрение замачивания позволит решить также вопрос о регенерации моющих р-ров для повторного их использования при извлечении из них шерстяного жира. Должно быть обеспечено постоянство конц-ии моющих р-ров при их подаче в барки с помощью дозирующих систем. А. Болденко

**35591. Нанесение силигена А на волокна смесей перед прядением. Клингер, Гофман, Бичиско** (Das Arbeiten mit Siligen A in der Spinnerei. Klinger S., Hoffmann S., Biczysko H.), Melliand Textilber., 1956, 37, № 10, 1142—1149 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Нанесение на штапельное вискозное волокно (1,5 денье; 40 *мм* длиной) препарата силиген А (I) в кол-ве на 100 *кг* волокна 0,15 *кг* I и 0,75 *кг* воды обеспечивает при переработке на хлопкопрядильном оборудовании: снижение пухоотделения на всех переходах; повышение выхода пряжи; уменьшение на 50% обрывности на ровничных и прядильных машинах; повышение прочности пряжи на 16%. Добавка I в кол-ве 1,2—4% от веса волокна (или 30—100% от веса замасливателя) к замасливающим составам при аппаратном прядении шерсти повышает прочность пряжи и ее равномерность. При применении в замасливании олеина увеличение добавляемого кол-ва I несколько повышает удлинение пряжи; но для смесей, замасленных минер. маслом, этот показатель не изменяется. В общем замасливание спец. минер. маслом BASF с добавками I дает лучшие результаты сравнительно с получаемыми при использовании олеина с эмульгатором эмульфор EL и теми же добавками. Это связано с косвенным влиянием изменений олеина при окислении на воздухе. А. Матецкий

**35592. Применение антистатических препаратов для шерсти. Медли** (Anti-static agents as applied to wool. Medley J. A.), Text. Manufacturer, 1956, 82, № 982, 497—498 (англ.)

Антистатич. препараты, характеризуемые электропроводностью, препятствуют электризации волокон в

процессах обработки или способствуют рассеянию образующихся зарядов в результате газового и контактного разрядов между рабочими органами машины и волокнами или антистатич. покрытием. Для шерсти применяют антистатич. в-ва неионогенного типа (продукты конденсации окиси этилена) в кол-ве $\sim 10\%$, обладающие растворимостью в масле и электропроводностью. Неионогенные и анионактивные в-ва не оказывают влияния на заряд шерсти; четвертичные аммониевые соединения снижают или изменяют его.

А. Болденко

**35593. Сущность процесса валки тканей. Павлов А. И.,** Тр. Киевск. технол. ин-та легкой пром-сти, 1955, № 7, 63—82

Обзор в области теории процессов свойлачивания и валки шерстяных тканей. Библ. 22 назв. О. Славина

**35594. К вопросу об окраске природно окрашенной шерсти и ее белении. Ничке** (Zur Kenntnis der Naturfärbung und des Bleichens naturfarbener Wolle. Nitschke Gerd), Faserforsch. und Textiltechnik, 1956, **7**, № 9, 401—407 (нем.; рез. рус., англ.)

По современным представлениям в-ва природных пигментов (П) волоса — меланины образуются в результате окисления бесцветных продуктов распада белков при одновременном действии ферментов (пероксидазы, тирозиназы). Микроскопич. исследование природно окрашенных волокон выявляет наличие (преимущественно внутри коркового слоя) П — зернистого и диффузного (более светлого продукта более высокой степени окисления). Окисление и обесцвечивание П действием $H_2O_2$ протекает в кислой среде очень медленно и неполно. Применение же щел. р-ров $H_2O_2$ значительно ускоряет процесс, но вызывает разрушения шерсти. Разработан новый поточный метод беления шерсти, основанный на предварительной ее обработке $CH_2O$ для защиты от последующих щел. воздействий. Шерсть замачивают 30 сек. при 70° в р-ре (1 *г/л*) неионогенного препарата, обрабатывают 30 сек. при 50° и pH 6—7 в р-ре $CH_2O$ (50 *мл/л* технич. 40%-ного продукта), пропускают 3 раза (по 30 сек.) при 70° и pH 10 через 8%-ный р-р $H_2O_2$ с содержанием 4 *г/л* $Na_4P_2O_7$, при промежуточном и заключительном отжиме, промывают и сушат. А. Матецкий

**35595. Изучение заварки тканей. I. Ямада, Мацуура** (クラッピングに關する研究 (1). 山田節三, 松浦四郎), **纖維學會誌**, Сэнъи гаккайси, J. Soc. Text. and Cellulose Ind., Japan., 1955, **11**, № 1, 21—25 (япон.; рез. англ.)

Разработан метод оценки эффективности заварки, проводимой при различных условиях, на основе определения достигаемой степени фиксирования линейных размеров ткани. Установлено, что в случае заварки в воде при т-ре $\leqslant 100°$ в течение 5—60 мин. степень фиксирования тем выше, чем больше т-ра и продолжительность обработки. При заварке в 0,01-0,05- и 0,1%-ных р-рах $NaHSO_3$, результаты аналогичны получаемым в воде. Но эффективность обработки заметно повышается при применении 1- и 2%-ных р-ров $NaHSO_3$. Добавление к воде $NaHSO_3$ позволяет достигать определенного результата при более низкой т-ре и в более короткий срок сравнительно с обработкой в воде, причем влияние $NaHSO_3$ проявляется в большей степени при низких значениях т-ры.

О. Славина

**35596. Крашение и сушка в аппаратуре закрытого типа под давлением и в открытых аппаратах. Тис** (Pressure dyeing and drying in a closed system as compared to dyeing and drying in an open system. Thies F.), Amer. Dyestuff Reporter, 1956, **45**, № 4, P95—P98 (англ.)

Сушка пряжи (П) на бобинах крестовой мотки по обычным методам затруднительна в связи с недоступностью средних слоев намотки для непосредственного воздействия на них тепловой энергии: в особенности это имеет место для принятых в настоящее время больших паковок П. Существующие методы и аппараты для сушки недостаточно эффективны в части экономичности и длительности процесса (камерная сушка, сушка с пропуском через П горячего воздуха с последующим выпуском его в окружающую атмосферу). В новом закрытом сушильном аппарате воздух под давлением ($\sim 6$ *ат*) циркулирует в закрытом пространстве, проходя сначала через нагревательную батарею, затем через толщу П, намотанной на перфорированный патрон, и затем через охлаждающую батарею. Эта система обеспечивает значительное сокращение времени сушки благодаря большему кол-ву тепла, содержащемуся в сжатом воздухе сравнительно с воздухом, находящимся под атмосферным давлением; облегчение контроля влажности циркулирующего через П воздуха (путем регулирования степени его охлаждения), что устраняет возможность пересушивания и последующего ослабления П; использование отходящего тепла горячего воздуха (в охлаждающей батарее) в крашении или для других целей; общую экономию сравнительно с установками открытого типа $\sim 50\%$. Закрытые аппараты для крашения П в бобинах (или на навоях) под давлением разделяют на 2 группы: а) аппараты, в которых давление создается вследствие повышения т-ры красильных р-ров и б) аппараты, в которых давление повышается за счет нагнетания добавочной жидкости и тем самым сжатия воздуха над ней. Первые аппараты не могут быть использованы для крашения красителями, нестабильными к высоким т-рам, напр. почти всеми кубовыми красителями. Крашение в аппаратах под давлением имеет преимущества перед крашением на обычном оборудовании в отношении производительности оборудования, качества окраски (ровнота, лучшая прокрашиваемость кромок и др.), а также экономии во вспомогательных материалах. Приведена номограмма, показывающая соотношение между временем сушки (в мин.), величиной давления (в *ат*) и кол-вом циркулирующего воздуха. С. Светов

**35597. Крашение пряжи в мотках. II. Диркес** (Die Stranggarn-Färberei II. Dierkes G.), Reyon, Zellwolle und and. Chemiefasern, 1955, № 6, 394—396, 398 (нем.)

Для крашения шерстяной пряжи в мотках разработан ряд конструкций спец. циркуляционных аппаратов двух типов: паковочного (плотная загрузка) и подвесного (загрузка подвешенных мотков). Часть I см. РЖХим, 1957, 2729. В. Штуцер

**35598. Крашение шерсти при высокой температуре и давлении. Поцца** (Tintura della lana ad alta temperatura sotto pressione. Pozza Girolamo), Fibre e colori, 1955, **5**, № 10, 369—377; № 11, 425—427 (итал.)

Высокое статич. давление, создаваемое в герметически закрытой аппаратуре при нагреве или нагнетании воздуха, позволяет поднять т-ру р-ра $> 100°$ без кипения, что обеспечивает исправную работу насосов и высокое качество окраски, так как у большинства красителей способность к миграции повышается вместе с т-рой. Крашение при т-ре $> 100°$ особенно эффективно для шерсти, диффузия, через которую красителей в этих условиях значительно облегчается (время насыщения красителем при 20° — 3500 час.; при 106° —10—20 мин). Для крашения под давлением сконструированы различные аппараты периодич. и непрерывного действия; наиболее крупные (типа баротор) могут вместить до 1300 *м* ткани. Шерсть, окрашенная в течение 30 мин. при 108° и pH

4,5—5,5, претерпевает лишь незначительное ослабление. При крашении в этих же условиях, но при колебаниях pH в пределах 2—9, потери прочности волокна несколько больше, чем при крашении в течение 90 мин. при 98°. Потеря прочности шерсти, окрашенной при 98° в течение 2 час. при pH 4,5—5,5, достигает 15%; при повышении же т-ры крашения до 105°; 108° и 110° и длительности процесса 30 мин. потери прочности волокна составили соответственно 19, 28 и 35%. При т-ре > 110° и продолжительности крашения в несколько минут наблюдается резкое снижение прочности. При 105—106° шерсть можно красить до 1 часа без ущерба для прочности и упругости. Д. К.

**35599. Потери веса в крашении шерсти и их снижение.** Бауэр (Wool dyeing — the loss in weight and its reduction. Bauer Jackson), Amer. Dyestuff Reporter, 1956, 45, № 9, P253—P259 (англ.)

Исследованы потери веса (ПВ) образцов шерсти в результате кислотного гидролиза при обработке в кипящих р-рах к-т в условиях, аналогичных крашению. Образцы промытой и выдержанной в стандартных условиях или высушенной до постоянного веса шерсти обрабатывали 4 часа в р-ре $H_2SO_4$ (4% от веса волокна). Степень гидролиза определялась по содержанию белковых в-в в остаточных р-рах. Установлено, что ПВ резко возрастают с повышением конц-ии к-ты, длительности, т-ры обработки. Предварительная обработка гексаном и промывка не оказали заметного влияния на результаты действия кипящего р-ра к-ты. Введение $Na_2SO_4$ в кол-ве до 15% от веса шерсти несколько снижает ПВ. В процессе крашения сокращение периода обработки в условиях кипения р-ра достигается применением выравнивателей. Увеличение модуля ванны очень незначительно повышает ПВ. Максим. сохранность шерсти достигается при обработке в р-рах слабых к-т, особенно при значениях pH, соответствующих изоэлектрич. зоне. Обработки в р-рах HCOOH и $CH_3COOH$ приводят к меньшим ПВ, чем обработки р-рами $H_2SO_4$ при одинаковых значениях pH. Применение $CH_2O$ (0,5—3% от веса шерсти) при крашении с $H_2SO_4$ является практическим путем снижения ПВ до минимума при одновременном повышении прочности и удлинения и повышении яркости и глубины окраски дакрона при крашении смесей дакрона и шерсти. Избыток $CH_2O$ ухудшает физ. свойства шерсти. Крашение при высоких т-рах в присутствии $CH_2O$ в условиях изоэлектрич. зоны позволяет применять металлсодержащие красители, окрашивающие в сильно кислой среде. Преимущество $CH_2O$ перед другими в-вами, снижающими ПВ, в его низкой цене и большой реакционной способности.

А. Болденко

**35600. Вопросы крашения фетровых шляп.** Бреттиньи (Coup d'oeil sur la chapellerie du point de vue tinctorial. Brettignies A.). Ind. text., 1956, № 834, 372—375 (франц.)

При крашении фетровых шляп следует учитывать, что кроличий и заячий пух сорбируют соответственно в 2 и 3 раза большие кол-ва красителя сравнительно с овечьей шерстью. Необходимо обращать внимание на правильное проведение предыдущих процессов, в частности, карбонизации, удаления следов смоляной маркировки, замасливания. Крашению чаще всего подвергают полуфабрикат, не получивший окончательной валки, применяя некоторые кислотные, а также кислотно-хромовые и металлсодержащие красители в аппаратах циркуляционного типа. При крашении пуховых колпаков в отличие от шерстяных не вводят в красильный р-р $Na_2SO_4$ (или добавляют ≤ 30% кол-ва, применяемого для шерсти), но целесообразно пользоваться смачивателями и выравнивателями. При этом необходимо полностью их удалять при последующей промывке во избежание чрезмерной гидрофильности готовых изделий. Интерес представляет опробование для колпаков новых методов крашения при избыточном давлении, а также при использовании в-в, вызывающих повышенное набухание волокон. Режимы крашения следует выбирать наиболее замедленные для обеспечения ровноты окраски и глубины прокраса. При крашении наиболее плотных колпаков следует применять в середине процесса выборку колпаков, выворачивание их наизнанку и повторное крашение в вывернутом виде для обеспечения однородности окраски внешних и внутренних зон.

А. Матецкий

**35601. Крашение смесей акрилана и шерсти.** Хиндл, Гайон (Dyeing acrilan-wool blends. Hindle W. H., Guion T. H.), Text. Manufacturer, 1956, 82, № 981, 474—477 (англ.)

Крашение смесей акрилана с шерстью осложняется тем, что акрилан, являясь более слабым основанием, чем шерсть, требует применения большого кол-ва минер. к-ты, которая разрушает многие кислотные прочные к валке и металлсодержащие красители (К) и приводит к неравномерному крашению шерсти. Введение слабоосновных в-в в молекулу полиакрилонитрила позволяет окрашивать акрилан и шерсть в их смесях при одинаковых условиях. Анионоактивные в-ва активно реагируют с акриланом и препятствуют его накрашиваемости. Катионактивные в-ва образуют с К комплексные соединения, способные диспергироваться в присутствии неионогенных препаратов в кислой среде. Совместное применение названных в-в предупреждает осаждение К в кислой среде, понижает скорость адсорбции К шерстью при низких т-рах, повышает накрашиваемость акрилана и способствует перераспределению К между шерстью и акриланом. Если в смеси первоначально окрашивается только шерсть, дальнейшая обработка катионактивным в-вом в присутствии $H_2SO_4$ при кипячении в течение 1—2 час. приводит к переходу К с шерсти на акрилан. Если перед крашением металлсодержащими К смесь акрилана и шерсти обработать $H_2SO_4$ и промыть, то при низких т-рах акрилан в присутствии неионогенных в-в окрашивается интенсивнее шерсти, но последующая обработка в кипящем р-ре вызывает перераспределение К с достижением однородной окраски.

А. Болденко

**35602. Применение серной кислоты в шерстяном производстве.**— (Notes on the use of sulphuric acid in wool processing.—), Text. Manufacturer, 1956, 82, № 982, 526—530 (англ.)

При действии на шерсть света и погоды в результате фотохим. окисления цистина образуется $H_2SO_4$. $H_2SO_4$ применяют для создания pH среды 4,5 при регенерации жиров из промывных вод шерстомоек. В процессах отбелки $H_2SO_4$ добавляют в р-р $NaHSO_3$ и применяют при заключительной обработке перед промывкой. Это ускоряет процесс восстановления, устраняет опасность повреждения волокна. Подготовка к печатанию шерстяных тканей включает промывку, отбелку $H_2O_2$ с заключительным кислованием р-ром $H_2SO_4$, хлорирование, обработку р-ром станната натрия, с последующей обработкой р-ром $H_2SO_4$, промывкой и сушкой. Применение в печати вместо хлорирования плюсования слабым р-ром $H_2SO_4$ с последующей сушкой без промывки обеспечивает яркость и полноту окраски при сокращении длительности процесса и затрат труда. Причиной образования светлых пятен в крашении после карбонизации является образование сульфаминовой к-ты в результате неравномерного распределения $H_2SO_4$ и местного перегрева в карбонизационной сушилке. Наиболее эффективна промывка карбонизованной ткани неионо-

генными в-вами. Улучшение прочности к трению окрасок индиго достигается обработкой $Na_2Cr_2O_7$ и $H_2SO_4$ при кипячении. Короткое кипячение в р-ре $H_2SO_4$ оживляет окраску. Належки в тканях с белым эффектом устраняют обработкой в р-ре $H_2SO_4$ в присутствии моющих в-в или восстановителей с последующей промывкой. А. Болденко

35603. **Зависимость между строением и вытравляемостью красителей.— К вопросу о загрязнении бели при вытравке по полиамидным волокнам. Крамер** (Betrachtungen über Farbstoffkonstitution und Ätzbarkeit.— Ein Beitrag zur Frage des Nachtönens von Weißätzen auf Polyamidgeweben. Kramer Bernhard), Melliand Textilber., 1955, 36, № 12, 1295—1300 (нем.)

Недостаточная чистота бели при вытравной печати по тканям из полиамидных волокон связана со сродством продуктов восстановительного разрушения красителей (К) к волокну и способностью этих продуктов буреть на воздухе. Из числа дисперсных К чистую бель дают те, продукты восстановительного распада которых являются низкомолекулярными в-вами и содержат гидрофильные группы. Добавление в печатную краску и в промывную ванну органич. к-т облегчает вымывание продуктов распада со слабогидрофильными группами (*n*-нитроанилин, хлоранилин и др.). Кислотные К обычно не дают чистой бели, так как продукты их распада, содержащие сульфогруппы, прочно удерживаются волокном. Продукты распада прямых К содержат аминогруппы (восстановление азогрупп) и также отличаются большим сродством к полиамидному волокну. Под вытравную печать следует окрашивать волокно теми К, которые содержат возможно меньше азогрупп и продукты распада которых имеют слабое сродство к полиамидному волокну. Н. Абрамова

35604. **Отщепление формальдегида при утюжке ткани, подвергнутой обработке для придания несминаемости. Химмельрейх** (Ein Beitrag zur Formaldehydabspaltung beim Bügeln knitterarm ausgerüsteter Gewebe. Himmelreich Werner), Textil- und Faserstofftechnik, 1956, 6, № 2, 84—86 (нем.)

Общее содержание $CH_2O$ в тканях, подвергнутых обработке для придания несминаемости, не должно превышать 3,5% от их веса. Но общее содержание $CH_2O$ не связано с кол-вом свободного $CH_2O$, выделяющегося при утюжке. Для аналитич. определения этого показателя разработан метод, основанный на окислении $CH_2O$ действием $H_2O_2$ в HCOOH. Приведены возможные варианты связывания $CH_2O$ с целлюлозой и синтетич. смолами. П. Морыганов

35605. **Общее содержание в ткани, обработанной мочевиноформальдегидной смолой, формальдегида и его отщепление при глажении ткани. Фаук** (Gesamtformaldehydgehalt und Formaldehydabspaltung beim Bügeln echtausgerüsteter Gewebe. Vauck Wilhelm), Textil und Faserstoffechnik, 1956, 6, № 7, 328—329 (нем.)

Изучалась связь между общим содержанием $CH_2O$ в костюмной ткани из штапельного волокна, обработанной мочевиноформальдегидной смолой, и возможностью отщепления $CH_2O$ при глажении ткани, а также зависимость обеих величин от условий предварительной конденсации смолы, термич. обработки и промежуточной лежки между термич. обработкой и промывкой. Лабор. исследования показали отсутствие явной зависимости между кол-вом свободного $CH_2O$, выделяющегося при глажении аппретированной ткани, и общим содержанием в ней $CH_2O$. Кол-во свободного $CH_2O$, выделяющегося при влажном глажении ткани, соответствует лишь части общего содержания в ней $CH_2O$ и уменьшается при увеличении степени предварительной конденсации смолы, т-ры термич. обработки, длительности промежуточной лежки, а также длительности заключительной промывки. П. Морыганов

35606. **Комбинированный препарат для придания хлопчатобумажным тканям огнестойкости. Рид, Фрик, Арсено** (A compounded flame retardant for cotton fabrics. Reid J. David, Frick J. G., Jr, Arceneaux Richard L.), Text. Res. J., 1956, 26, № 2, 137—140 (англ.)

Опыты совместного применения в одном р-ре двух ранее применявшихся раздельно в-в для придания хлопчатобумажным тканям огнестойкости [продукта сополимеризации хлористого тетракис-(оксиметил)-фосфония и метилолмеламина (THPC) и полимера, получаемого из бромоформа и триаллилфосфата] показали, что такая комбинированная обработка дает лучшие результаты в особенности для тканей с весом 1 $м^2 \geqslant 270$ *г*. Привес в этих случаях составляет $\sim$ 18%. Обработка эта применима и для более легких тканей, но при увеличении привеса. Обработанные образцы обнаруживают уменьшение сопротивления надрыву (на маятниковом приборе), проявляемое в наибольшей степени на тканях сатинового и полотняного переплетения, при постепенном сглаживании разницы между обработанной и необработанной тканью в результате последовательных стирок. С. Светов

35607. **Придание хлопку огнестойкости обработкой бромсодержащими фосфонитрилатами совместно с THPC-смолами. Хамалайнен, Ривс, Гатри** (Cotton made flame-resistant with bromine-containing phosphonitrilates in combination with THPC resins. Hamalainen Carl, Reeves Wilson A., Guthrie John D.), Text. Res. J., 1956, 26, № 2, 145—149 (англ.)

Для придания хлопчатобумажным тканям огнестойкости разработан способ, основанный на образовании полимеризованного продукта взаимодействия бромоформа и аллилфосфонитрилата совместно с THPC (хлористый тетракис-(оксиметил)-фосфоний)-смолами. Готовят р-ры, содержащие: 1-й — 124 *г* THPC и 18 *г* триэтаноламина в 124 *г* воды; 2-й — 78 *г* триметилолмеламина и 78 *г* мочевины в 328 *г* воды. При сливании их образуется прозрачный р-р, к которому добавляют 250 *г* эмульсии, содержащей 30% бромированного фосфонитрилата. Ткань пропитывают полученной эмульсией, высушивают при 80—90°, подвергают 5—6-минутной термич. обработке при 140—145° и промывают. Достигаемый эффект огнестойкости не снижается даже после 15 промывок р-ром игепона Т. Обработанная ткань сохраняет свои внешние свойства и мягкость. П. Морыганов

35608. **Водоупорная пропитка тяжелых тканей. Шреккенбах** (Die Imprägnierung von Schwergeweben. Schreckenbach Siegfried), Textil- und Faserstofftechnik, 1956, 6, № 3, 131—132, 130 (нем.)

Для придания тяжелым льняным тканям типа парусины водоупорности рекомендуется следующая последовательность обработок: протравливание (обработка соединениями Al); промежуточная сушка; обработка р-ром мыла; сушка. Для полульняной и хлопчатобумажной парусины целесообразнее проводить сначала обработку р-ром мыла и затем промежуточную сушку, протравливание и заключительную сушку. Приводятся характеристика применяемых химикатов, технологич. режим, рецептура и описание оборудования. П. Морыганов

35609. **Защитные покрытия сетематериалов на основе каменноугольных смол (композиция пека). Оранский Н. И.,** Изв. Тихоокеанск. н.-и. ин-та рыб. х-ва и океаногр., 1954, 42, 223—242

Проверены различные композиции для пропитки

рыболовных снастей с целью увеличения их срока службы. Составы на основе каменноугольного пека при пропитке сетематериалов обеспечивают наименьший привес (30—35% по отношению к растительному волокну) без нарушения эластичности и хорошую защиту волокна от разрушения в воде в течение 30—40 суток. Описан механизированный способ пропитки и сушки. К. Беляева

**35610. Применение силиконов в текстильной и других отраслях промышленности. Катбертсон** (Silicones — textile and other applications. Cuthbertson W. H.), J. Text. Inst. Proc., 1956, **47**, № 9, 788—794 (англ.)

Основное применение силиконов (С) — придание водоупорных и водоотталкивающих свойств текстильным, кожевенным, бумажным и другим изделиям. Одновременно С придают мягкость текстильным изделиям, уменьшают их способность к восприятию и распространению жидкостей, оставляющих пятна. С типа каучуков применяют для приготовления водоупорных и воздухонепроницаемых тканей, используемых в качестве электроизоляционных материалов. Обработка С изделий из ацетатного волокна устраняет ряд трудностей в процессе их пошивки. А. Пакшвер

**35611. Прочные к стирке вискозные ткани. Уэлш** (Washable raynos. Welch J. H. Jr), Amer. Dyestuff Reporter., 1955, **44**, № 7, P216—P219 (англ.)

Вискозные ткани, обработанные препаратом авкосет WS (водорастворимый эфир целлюлозы), выдерживают стирку в любых условиях, сохраняя стабилизованные размеры, повышенную прочность окраски и мягкость, причем ткань не удерживает $CH_2O$. Рекомендуется следующий рецепт применения этого препарата: 5,0% авкосета WS; 10,0% $CH_2O$ (37%-ный р-р), 2% $NaHSO_4$; 0,5% $Na_2SO_4$ (безводн.). О. Славина

**35612. Тепловая обработка изделий из триацетатного волокна. Майлс** (Die Hitzebehandlung von Triacetatartikeln. Myles W. J.). SVF — Fachorgan, Textilveredlung, 1956, **11**, № 5, 269—272 (нем.)

Специфические свойства изделий из триацетатного волокна арнель достигаются тепловой обработкой, которая может проводиться как в сухом, так и в мокром состоянии. Эти свойства связаны с происходящей при высокой т-ре кристаллизации — триацетата, степень которой зависит от т-ры и условий обработки. При сухой обработке повышение кристалличности сопровождается некоторым повышением плотности, образованием круглого поперечного сечения и уменьшением поглощения влаги, а также усадки при нагреве. Вследствие снижения прочности волокна при повышенных т-рах тепловую обработку следует проводить при возможно малом натяжении. Ослабление внутренних напряжений и кристаллизация фиксируют линейные размеры ткани. Эти изменения, а также малое набухание и влагопоглощение приводят к получению продукта, весьма устойчивого к механич. деформациям в мокром состоянии. Допустимая т-ра глажения повышается до 40—60°, ткань приобретает устойчивость к стирке и сминанию, усадка и блеск при сушке паром понижаются. Плиссе и тиснение на такой ткани сохраняются после стирки. Из красителей для тканей из арнеля наиболее пригодны применяемые при т-ре $> 95°$. Обработка при 220° после крашения повышает устойчивость окраски к стирке и выцветанию. Недостатком тепловой обработки является повышение жесткости тканей, особенно выработанных из филаментарного волокна. Это повышение жесткости устранимо путем предварительного нанесения силиконов с последующим каландрированием. При 250°, вследствие наличия загрязнений на поверхности волокна, наблюдается пожелтение арнеля, которое удаляется последующей отбелкой. Потеря прочности, которая при сухой обработке достигает до 20%, может быть устранена нанесением силиконов или других оказывающих замасливающее действие в-в. Потеря прочности уменьшается вдвое при двухступенчатой обработке напр., 2 мин. при 190° и затем 10 сек. при 220°. Обработка паром при давлении 1,41—2,81 *кг/см²*, хотя дает несколько пониженную прочность окраски к стирке по сравнению с сухой обработкой, но не снижает прочности волокна и в меньшей степени снижает мягкость ткани. Трикотажные изделия обрабатывают только паром или же окрашивают под давлением. Обработку изделий из смеси арнеля с другими волокнами проводят при значениях т-ры, зависящих от свойств применяемых в смеси волокон. Для горячей обработки в сухом состоянии пригодны аппараты, применяемые для стабилизации найлона и для термич. обработки тканей, аппретированных синтетич. смолами. А. Роговина

**35613. Отделка платьевых тканей. Райхлин Ф. И.,** Науч.-исслед. тр. Центр. н.-и. ин-та шерсти, 1956, № 11, 127—133

Недостатками смешанных платьевых тканей из вискозного штапельного волокна и шерсти, а также чистошерстяных являются большая усадка их после замочки, «стрельчатость», неровнота окраски и ее низкая прочность к трению из-за неполной расшлихтовки и недостаточно хорошей подготовки к крашению. Для улучшения качества тканей в технологич. режиме отделки предусмотрены: отмена почти для всего ассортимента чистошерстяных платьевых тканей второй заварки; проведение сушки с использованием опережающего приспособления для устранения вытяжки по длине; введение заключительной декатировки; для чистошерстяных тканей — более продолжительная промывка при заправке в ход одного куска ткани; для лучшей расшлихтовки тканей — обработке панкреатином. Приведены предлагаемые новые режимы отделки. О. Славина

**35614. Изучение повреждений шерсти. Новые исследования реакции набухания в аммиачно-поташном растворе. Ширле, Мейер, Джанола** (A contribution to the study of damage of wool. Some new investigation concerning a swelling test in ammoniacal potash. Schirlé C. H., Meyer O., Gianola G.), J. Text. Inst. Proc., 1956, **47**, № 7, 486—491 (англ.)

В порядке развития и уточнения р-ции Крайса—Марка — Фиртеля разработан метод колич. оценки степени повреждения шерсти, основанный на микроскопич. измерении поперечника 100 волокон до и после набухания в аммиачно-поташном р-ре и определении показателя среднего набухания для 50% от общего числа исследованных волокон. Сравнительные определения, проведенные для ряда образцов шерсти исходной и подвергнутой различным хим. обработкам, установили, что изменения набухания волокон шерсти зависят от характера ее повреждений. Так, действие реагентов, вызывающие гидролиз полипептидных цепей или разрыв поперечных связей кератина, приводит сначала к повышению набухания, но при дальнейшем развитии повреждений к уменьшению соответствующего показателя. Изменения, возникающие под действием в-в, способствующих образованию новых поперечных связей, характеризуются снижением набухания. Новый способ особенно пригоден для выявления и оценки повреждений шерсти восстановителями, окислителями, к-тами (повышение набухания), а также $Na_2CO_3$, термич. и фотохим. воздействиями (снижение набухания) в пределах обычно встречающейся умеренной степени разрушенности. А. Матецкий

**35615. Определение содержания в шерсти сульфгидрильных групп с помощью 1-(4-ртутьхлорфенилазо)-нафтола-2. Часть 1. Опыты с волокнами в исходном состоянии. Часть 2. Опыты со сверхсокра-**

**щенными и измельченными волокнами. Берли** (The estimation of sulfhydryl groups in wool by means of 1-(4-chloromercuriphenylazo)-naphthol-2. Part 1. Experiments on intact fibers. Part 2. Experiments on supercontracted and pulverized fibers. Burley R. W.), Text. Res. J., 1956, **26**, № 5, 332—340 (англ.)

Применение реактива Беннетта 1-(4-ртутьхлорфенилазо)-нафтола-2 (I) в формамиде (II) для хим. определения SH-групп в шерсти (III) обеспечивает устойчивые результаты лишь при использовании II с содержанием влаги $\leqslant 1\%$ и значением $pH > 6$. Навески III (с определенным влагосодержанием) величиной 10—15 *мг* заливают в пробирках 10 *мл* р-ра I в II при pH 7,8—8,2 и выдерживают при 30°, проводя 1—2 раза в день встряхивание пробирок (закрытых для предупреждения абсорбции II влаги). Р-ция заканчивается для нормальной мериносовой III в течение $\sim$ 14 дней; для ангорской козьей — через 25 дней. Для ускорения р-ции рекомендуется проведение определений на образцах, предварительно подвергнутых сверхсокращению (обработка 10 мин. в кипящем 50%-ном водн. р-ре фенола) или измельчению (механич. растирание 30—40 мин. замоченной водой III в ступке). Длительность р-ции в тех же условиях для волокон: сверхсокращенных 24 часа; измельченных 12 час. Результаты содержания SH-групп (в μмолях на 1 *г* III) определяются на основе сравнения с эталонной шкалой окрасок, полученных при действии р-ра I в II на р-ры глутатиона или β-лактоглобулина с известным содержанием SH-групп. Сопоставление результатов, полученных по трем описанным методам, обнаружило близкое их совпадение (напр., для мериносовой III 21; 21,2; 22,2 (μмоля на 1 *г* соответственно для волокон исходных, сверхсокращенных и измельченных) и следовательно общую пригодность для анализа нормальной мериносовой III. Для волокон грубой, а также химически модифицированной III рекомендуется предварительное механич. измельчение. Для ускорения определений на необработанной III целесообразно предварительное получение сверхсокращенной модификации. А. Матецкий

**35616. Колориметрическое определение содержания триптофана в шерсти. Мазенг, Декруа, Ван-Овербеке** (Contribution au dosage colorimétrique du tryptophane dans la laine. Mazingue G., Decroix G., m-lle, Van Overbeke M.), Bull. Inst. text. France, 1956, № 61, 37—46 (франц.; рез. англ.)

Разработан усовершенствованный метод колич. определения содержания в шерсти триптофана, основанный на применении *п*-диметиламинобензальдегида и колориметрич. оценке получаемого синего окрашивания. Появление и увеличение интенсивности окраски происходит по мере протекания гидролиза шерсти, что позволяет устранять отрицательное влияние побочных р-ций окрашивания, которые могли бы быть вызваны присутствием продуктов распада при исследовании образцов поврежденной шерсти. А. Матецкий

**35617. Применение *п*-диметиламинобензальдегида для выявления изменений шерсти, вызванных окислительными воздействиями. Декруа, Мазенг, Ван-Овербеке** (Test à la paradimethylaminobenzaldehyde pour la détection de l'altération par oxydation de la laine. Decroix G., m-lle, Mazingue G., Van Overbeke M.), Bull. Inst. text. France, 1956, № 61, 47—54 (франц.; рез. англ.)

Появление окраски, вызываемой действием на шерсть *п*-диметиламинобензальдегида (I) (см. пред. реф.), происходит на необработанных волокнах заметно медленнее, чем на испытавших действие окислителей. Эта р-ция оказывается очень чувствительной и селективно обнаруживает лишь изменения шерсти, происшедшие в результате окисления. Для проведения р-ции 0,5 *г* шерсти выдерживают 48 час. в условиях нормальной т-ры и влажности и затем погружают на 2 мин. в 50 *мл* конц. HCl, после чего добавляют 2 *мл* р-ра, содержащего 5 *г* I в 10 *мл* 10%-ного р-ра $H_2SO_4$. Образец шерсти выдерживают в полученном р-ре 2 мин. при встряхивании, затем промывают, высушивают и кондиционируют. А. Матецкий

**35618. Исследование степени перемешивания шерсти и искусственных и синтетических волокон в гребенной пряже. Майар, Рёрих, Амуру** (Contribution à l'étude des mélanges de laines et de fibres artificielles et synthétiques en filature peignée. Maillard F., Roehrich O., Amouroux E.), Bull. Inst. text. France, 1956, № 61, 17—26 (франц.; рез. англ.)

Применение механич. методов оценки ровноты нити в сочетании с хим. воздействиями на образцы смешанной пряжи (обработка NaOH для смесей с вискозным штапельным волокном и HCOOH для смесей с найлоном) при последующей математич. обработке результатов подтверждает гетерогенность указанных смесей и позволяет количественно оценивать ее изменения по длине нити. А. Матецкий

---

**35619 П. Способ протравливания заячьей и кроличьей шерсти в фетровом производстве. Элёд** (Procédé pour la fabrication de feutre de poils pour formes de chapeaux. Elöd Egon) [Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormal Roessler]. Франц. пат. 1108561, 16.01.56

Для проводимого в целях повышения валкоспособности протравливания заячьей и кроличьей шерсти на верхушки волокон на шкурках наносят щетками состав, содержащий окислительные в-ва, напр. $H_2O_2$ или перекисные соли, катализаторы, к-ты ($HNO_3$, HCl) и формамид. Этот состав может быть применен также без введения в него к-ты или при добавке дополнительно $CH_2O$. Присутствие в протраве формамида при исключении к-ты устраняет чрезмерные хим. изменения верхушечных участков протравленных волокон и предупреждает часто наблюдаемые дефекты крашения фетровых колпаков. Создается также возможность проведения протравливания шерсти не на шкурках, а после ее снятия стрижкой. В этом случае готовят по обычному полуфабрикат из волокон непротравленной шерсти (с добавкой $\sim$ 10% протравленной); перед валкой его замачивают р-ром протравы, отжимают на центрифуге и затем подвергают валке. Пример: I. Для протравливания шерсти на шкурках применяют составы (в объемн. ч.): 30%-ного р-ра $H_2O_2$ — 1; формамида — 0,5; воды — 8; 45%-ного р-ра $NHO_3$ — 1, азотнокислого церия 0,05 или 30%-ного р-ра $H_2O_2$ — 2; формамида — 1; воды — 7. II. Для протравливания шерсти в полуфабрикате: 30%-ного р-ра $H_2O_2$ — 3,5; формамида — 10; 30%-ного формальдегида — 10. А. Матецкий

**35620 П. Способ приготовления шлихты. Херт** (Verfahren zur Herstellung eines Schlichtemittels. Herth Hans). Пат. ФРГ 941606, 12.04.56

Для приготовления шлихты в виде однородного во всей массе состава без наличия комков смесь крахмала, клея, смолы и др. с жидкостями типа растворенной мочевины обрабатывают в спец. мешалке с фигурными быстро движущимися ножами. В качестве мешалки могут быть использованы установки типа мясорубок для приготовления фарша. П. Морыганов

**35621 П. Шлихтующее вещество и способ его производства** (Schlichtemittel und Verfahren zur dessen Herstellung) [Bobingen A.-G. für Textilfaser]. Швейц. пат. 303243, 1.02.55 [Chimia, 1955, 9, № 8, 194 (нем.)]

Шлихтующее в-во на основе водорастворимого про-

стого эфира целлюлозы содержит водорастворимое капилляроактивное диспергирующее в-во и водонерастворимое соединение с содержанием в молекуле радикала высшего углевода и гидрофильной группы.

А. Яшунская

**35622 П. Замасливающие вещества для текстильных волокон. Дьюк, Фортесс, Хоинг** (Textile lubricants. Duke Marschall, Fortess Fred, Hohing Conrad, Jr) [Celanese Corp. of America]. Пат. США 2727860, 20.12.55

Для замасливания филаментарного волокна из ацетилцеллюлозы или из других ее органич. производных, в целях улучшения перемотки, кручения и ткачества пряжи и сообщения антистатич. свойств, применяют состав, содержащий (в вес. %): минер. масла 30—65; алкилированного фенола 2—5, напр. диамилфенола, повышающего растворимость и смачивающие свойства; низших алифатич. эфиров растительных масел 2—6, напр. формилового, ацетилового, пропионилового и бутириловых эфиров касторового масла или бутилацетилрицинолеата; 5—25 окисленного масла земляного ореха, частично или полностью сульфированного оливкового масла или сульфированных высших жирных спиртов; 2—10 высших насыщ. или ненасыщ. жирных к-т с содержанием до 18 атомов С; 3—20 амина, напр. триэтаноламина, диэтаноламина, дибутилэтаноламина, диэтилциклогексиламина; для повышения антистатич. свойств 4—20 алкилфосфата, частично или полностью этерифицированного с содержанием в алкильных группах 8—18 атомов С. Пример: смешивают (в вес. ч.): высокоочищ. белого минер. масла 55; диамилфенола 4,5; бутилацетилрицинолеата 5; окисленного масла земляного ореха 16; олеиновой к-ты 5; 10 смеси, состоящей из 50% минер. масла и 50% эфиров фосфорной к-ты и смешанных дециловых спиртов с содержанием в среднем 1,5 алкильных группы на молекулу. К образующейся смеси добавляют 4,5 ч. триэтаноламина.

Е. Токарь

**35623 П. Обработка шерсти. Лёйпольд, Келли** (Wool treatment. Leupold Henry F., Kelley Maurice J.) [National Oil Products Co.]. Канад. пат. 510188, 15.02.55

В процессах валки и промывки шерстяных изделий применяют состав, содержащий (в вес%) 25—40 несмоляющегося масла, 25—40 жидкого моноацилированного сложного эфира жирной к-ты; 20—50 продукта конденсации (ПК), получаемого при нагревании в условиях, обеспечивающих образование амида жирной к-ты, 1 *г-экв* жирной к-ты с содержанием в ацильной цепи ⩾ 8 атомов С (напр., жирной к-ты кокосового масла) и 1,5—4,0 молей аминоспирта (напр., диэтаноламина, этилмоноэтаноламина, диизопропаноламина, 2-амино-2-метилпропанола-1). Кол-во вводимого ПК должно обеспечивать легкое эмульгирование состава в воде при образовании устойчивых эмульсий.

А. Матецкий

**35624 П. Способ изготовления колпаков для фетровых шляп** (Verfahren zur Herstellung von Haarhutstumpen) [Dr. Egon Elöd]. Пат. ФРГ 912739, 3.06.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 14, 3284 (нем.)]

Шерсть зайца или кролика в непротравленном виде состригают со шкур и протравливают (до или после образования холстов) водн. р-рами восстановителей (напр., тиогликолевой к-ты, $NaHSO_3$ или Na-соли оксиметансульфоновой к-ты), что вызывает изменения цистиновых связей кератина, способствующие повышению валкоспособности волокон. Из полученных холстов изготовляют колпаки в процессе валки на к-те (напр., $H_2SO_4$) в присутствии смачивателя.

Л. Шулов

**35625 П. Новые составы и способ крашения кератиновых материалов. Уэстерберг** (Dyeing composition and process for kerationaceous material. Westerberg Carl G.). Пат. США 2719104, 27.09.55

Составы для крашения шерсти, волоса, меха, пера, особенно рекомендуемые для окраски волос, включают водорастворимые тиолевые соединения, напр. натриевую или аммониевую соль или глицериновый эфир тиогликолевой к-ты или 2-меркаптоэтанол; водорастворимую соль тяжелого металла, напр., сульфат, хлорид, ацетат, лактат, нитрат, карбонат Co, Ni, Fe, Mn, Bi (3,3 вес. % от всего состава) и щелочь, напр. $NH_4OH$, метил-, этил-, пропиламины или диамины, NaOH, KOH, $Na_2CO_3$, $K_2CO_3$. Иногда добавляют смачиватели типа алкиларилсульфонатов или сульфированного масла и загуститель, напр. камедь. Основные компоненты образуют в водн. р-рах комплексы, обладающие сродством к кератину. Для устранения окисляющего действия солей Fe и Mn на тиолевые производные эти компоненты смешивают непосредственно перед употреблением или применяют раздельно, напр. пропитывают волосы щел. р-ром тиолевого производного, затем солью металла. pH красильных составов 8—10,5. Продолжительность обработки 5—10 мин. Путем варьирования компонентов, их кол-ва, pH р-ра и продолжительности получают любую окраску от светло-желтой до темно-коричневой и почти черной. Пример: для крашения шерстяной пряжи в коричневый цвет применяют состав, содержащий: тиогликолевой к-ты 70%-ной — 7 *мл*; $NH_4OH$ 28%-ного — 30 *мл*; сульфированного масла — 1 *мл*; $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ — 10 *г*; воды до 100 *мл*.

Е. Токарь

**35626 П. Способ получения прочных маскировочных окрасок цвета хаки, не отличающихся при инфракрасном способе фотографирования от окрасок зеленых листьев. Краккер, Кирст** (Verfahren zur Erzeugung echter, sich bei Infrarot-Aufnahmen ebenso wie Blattgrün verhaltender Khakitöne fur Tarnzwecke. Kracker Herbert, Kirst Werner) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 944125, 7.06.56

Эти окраски получают, применяя нерастворимые азокрасители, синтезируемые диазотированием аминов общей ф-лы: 2-X-5-У-анилин. (X — галоид или метил; У — галоид, трифторметил или нитрогруппа; причем, когда X — метил, У — нитрогруппа, и когда X — галоид, У — трифторметил) и сочетанием с 1-(3'-оксидифениленокись-2'-карбоиламино) - нафталином (I). Приготовляют р-р азосоставляющей из 8,3 *г* I, 30 *мл* ализаринового масла (Na-соли), 20 *мл* денатурированного спирта, 25 *мл* р-ра NaOH 38° Bé и кипящей воды до 1 *л*. Этим р-ром хлопчатобумажную ткань пропитывают, отжимают, сушат, а затем проявляют водн. р-ром, содержащим в 1 *л* 25 *г* стойкого диазосоединения, полученного из 2,5-дихлоранилина и установленного частично обезвоженным Al-сульфатом на конц-ию 20% основания, отжимают, пропускают через 1%-ный водн. р-р соды при 30° и подвергают обычной дальнейшей обработке, получают окраску цвета зеленоватого хаки. Аналогично при проявлении р-ром, содержащим в 1 *л* 27,5 *г* стойкого диазосоединения из 2-хлор-5-трифторметиланилина, установленного частично обезвоженным Al-сульфатом и Na-солью 1,6-нафталиндисульфокислоты на конц-ию 20% основания, получают зеленоватый хаки, а с применением р-ра, содержащего 25 *г/л* аналогично установленного диазосоединения из 2-метил-5-нитроанилина, получают коричневатый хаки. 35,3 ч. I замешивают с 50 объемн. ч. спирта и растворяют с прибавлением 18,2 ч. р-ра NaOH 38° Bé, разбавляют 400 ч. воды и осветляют. К полученному р-ру приливают диазораствор из 16,2 *г* 2,5-дихлоранилина, растворенного при нагревании в 28,5 ч. HCl 20° Bé и двойном кол-ве воды, вылитого на лед и диазотированного 6,9 ч. $NaNO_2$; на другой день отфильтровывают пигментный краси-

тель, применяемый для лаков и пигментной печати.
В. Уфимцев

**35627 П. Составы с белой флуоресценцией для маркировки текстильных материалов. Мак-Кафферти** (White fluorescing marking inks for textile indentification. McCafferty Edward A.) [The National Marking Machine Co.]. Пат. США 2734871, 14.02.56

Для маркировки текстильных материалов применяют состав, содержащий жидкий р-ритель, пригодный по вязкости и скорости высыхания для этих целей, и бесцветный растворимый в нем краситель с белой флуоресценцией при УФ-свете. В качестве красителя применяют ароматич. полиацильное производное диаминостильбендисульфокислоты общей ф-лы: $(R-NH-C_6H_4-CO-NH-C_6H_4-CO-NH-C_6H_3-(SO_3Na)-CH=)_2$, где $R = C_6H_5CHO-$ или $C_{10}H_7-CO-$ (напр., 4,4'-ди-пара - (бензоиламинобензоиламинобензоиламино)-стильбен-2,2'-сульфонат Na или 4,4'-ди-пара-(β-нафтоиламинобензоиламинобензоиламино) - стильбен -2,2'-сульфонат-Na). Примерный рецепт состава в частях: 40 глицерина; 15 изопропилового спирта; 45 монобутилового эфира этиленгликоля; пользуясь этой смесью как р-рителем, готовят 0,5%-ный р-р красителя типа вышеуказанных.
О. Славина

**35628 П. Устройство для насадки бобин в пряжекрасильные аппараты. Стинен** (Apparatus for supporting cakes or textile yarn. Stienen E. A.). Англ. пат. 714945, 8.09.54

При загрузке в пряжекрасильные аппараты внутрь бобин вставляют цилиндрич. перфорированный патрон, изготовленный из упругой спиральной ленты со свободно заходящими друг за друга концами. Вследствие пружинящих свойств патрона он раздается по диаметру и этим обеспечивает плотное соприкосновение с внутренней поверхностью бобины. Подготовленные бобины закладывают между двумя дискообразными фланцами, насаживают на перфорированные шпиндели красильного аппарата и закрепляют путем навинчивания спец. затяжных колпачков. При этом торцевые стороны бобины плотно зажимаются между верхним и нижним фланцами. Одновременно в промежуток между рубашкой шпинделя и патроном вдавливают клинообразные кольца, заставляющие патрон увеличиться в диаметре и этим обеспечивающие плотное его прилегание к внутренней поверхности бобины, а также равномерное натяжение намотанной пряжи.
К. Маркузе

**35629 П. Способ и приспособление для печатания по методу с сетчатыми шаблонами. Дюбюи** (Procédé et dispositif d'imprimerie à l'écran de soie. Dubuit (L. G.)). Франц. пат. 1104153, 17.11.55 [Teintex, 1956, **21**, № 8, 651 (франц.)]

Разработан способ печатания на бумаге и других материалах, основанный на применении в качестве печатной краски смеси пигмента и синтетич. смолы с т. пл. $> 20°$. Сетчатый шаблон с нанесенной на него краской подогревают до расплавления краски, приобретающей способность проникать через его отверстия на подкладываемую бумагу, которую предварительно или одновременно подогревают примерно так же, как и шаблон.
А. Матецкий

**35630 П. Способ печатания тканей. Мондильо** (Procédé d'impression sur tissus. Mondiglio J.). Франц. пат. 1102184, 4.05.55 [Bull. Inst. text. France, 1956, № 59, 174 (франц.)]

Способ непрерывного печатания, основанный на трехцветном принципе, состоит в совместном применении 3 гравированных валов, соответствующих основным цветам: синему, красному и желтому, и непрерывного полотна, которое, приходя последовательно в соприкосновение с этими тремя валами, получает, в зависимости от их гравировки, краситель, наносимый затем на ткань. Вязкость печатных красок должна быть такова, чтобы они могли располагаться на полотне, не растекаясь. На ткань следует перед печатанием наносить пульверизацией протравляющее в-во, природа которого зависит от разновидности красителя и волокна. Машина для печатания по этому способу состоит из станины, на которой расположены 3 вращающихся гравированных вала. Ткань, обработанная протравой, переходит на большой барабан, где она встречает бесконечное полотно, соприкосновение с которым обеспечивается валиками, расположенными вокруг барабана. Бесконечное полотно переходит на направляющий валик и возвращается к печатным валам, в то время как ткань выходит из машины.
О. Славина

**35631 П. Способ и составы для печатания текстильных изделий** (Procédé et compositions pour l'impression d'articles textiles.) [Sandoz Soc. An.]. Франц. пат. 1102252, 4.05.55 [Bull. Inst. text. France, 1956, № 59, 173—174 (франц.)]

Для печатания (машинного или с помощью сетчатых шаблонов) применяют водн. р-ры вискозы, содержащие органич. пигментные красители, устойчивые к этим р-рам и к р-рам, применяемым при последующей обработке для превращения растворимой в воде вискозы в нерастворимую целлюлозу. Р-ры вискозы (pH 10—12) берут либо в процессе созревания, либо уже созревшие с содержанием 6—10% α-целлюлозы или стабилизированного ксантогената целлюлозы, содержащего $\leqslant 1$ иона щел. металла на 1 молекулу $CS_2$. Р-ры могут содержать, кроме органич. пигментных красителей, смачиватели, диспергаторы или другие в-ва (мыла, тетрамин, циклогексанон, диоктилфталат, этиленгликоль и т. д.). В качестве красителей применяют сажу, азокрасители, пигментные красители антрахинонового, бензантронового или фталоцианинового рядов. Окраски после сушки при 40—60° проявляют обработкой в фиксирующих или промывающих р-рах и затем сушат. Проявление можно также проводить обработкой паром или иногда р-рами мыла. Способ пригоден для изделий из природных, искусств. и синтетич. волокон.
О. Славина

**35632 П. Способ печатания текстильных материалов или обоев эмульсиями красителей типа масла в воде. Видмер, Зуттер, Фиш, Хохули** (Verfahren zum Bedrucken von Textilstoffen oder Tapetenpapieren unter Verwendung von Öl-Wasser-Emulsionsfarben. Widmer Gustav, Sutter Theodor, Fisch Willi, Hochuli Ernst) [Ciba A.-G.]. Пат. ФРГ 899045, 7.12.53 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 10, 2330 (нем.)]

В качестве масляной фазы применяют отверждаемые продукты конденсации аминотриазинов, напр. меламина или соединений, содержащих спиртовые группы (напр., моно- и диглицеридов жирных к-т) и $CH_2O$, при т-ре $< 50°$ в присутствие кислых катализаторов, растворяя их в несмешивающихся с водой органич. р-рителях, напр. в бензоле, ксилоле или лаибензине. Нанесенную путем печатания печатную краску отверждают при повышенной т-ре.
О. Славина

**35633 П. Комбинированный способ получения на тканях эффектов в процессе ткачества и при последующих механических воздействиях** (Verfahren zur Herstellung gemusterter Webereieffekte, kombiniert mit permanenten mechanischen Effekten) [Heberlein & Co. A.-G.] Австр. пат. 175227, 25.06.53 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 14, 3257 (нем.)]

Для получения на тканях, содержащих нитрированные и обычные текстильные нити, комбинированных эффектов на соответствующие участки ткани наносят продукт предварительной конденсации синтетич. смолы с добавкой красителя, пигмента или

образующих их соединений и (или) металлич. порошка, и подвергают затем механич. обработке, напр. фрикционному каландрированию и (или) гофрированию, и завершают конденсацию. Для частичного разрушения нитрированной пряжи, ткань обрабатывают щел. р-ром при нагреве. О. Славина

**35634 П. Стирка текстильных изделий при придании им мягкости. Хагге, Кведфлиг** (Washing and softening textile goods. Hagge Walter, Quaedvlieg Mathieu) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. США 2734830, 14.02.56

Мягкие текстильные изделия, подвергаемые частой стирке, стирают в р-ре, содержащем: а) синтетич. моющие в-ва типа алкилсульфатов или алкилсульфонатов с длинной углеродной цепью и продуктов конденсации жирных спиртов и б) вспомагательные неорганич. в-ва из группы щел. карбонатов, силикатов и фосфатов. После стирки изделия промывают в отдельном р-ре, содержащем катионактивные умягчающие в-ва. Такими в-вами могут быть высокомолекулярные амины, дигуаниды, амидазолы, алкилполиамиды высших жирных к-т, моно- и полиэфиры высших жирных к-т и моно- и полиоксиаминов, моно- и диэфиры высших жирных к-т и ацетата триэтаноламина. Пример. Ткань из вискозного шелка стирали 10 раз при 80—94° составом, содержащим (в %) 5 парафинсульфоната, 5 изододецилфенилсульфоната, 40 $NaCO_3$ и 4 $Na_2SiO_3$ при модуле ванны 1 : 20; после каждой стирки ткань прополаскивали и затем обрабатывали в р-ре, содержащем 1 *г/л* сульфированного говяжьего жира, при том же модуле ванны. При испытании на истирание образцов ткани исходной и после стирки по двум вариантам (с умягчающей обработкой и без нее) получены соответственно следующие показатели: 12 000; 6750; 120, что указывает на положительное влияние указанной обработки на сохранение исходной прочности ткани. Аналогичные результаты наблюдались и для других тканей (хлопчатобумажных, льняных) и при применении других умягчающих в-в. С. Светов

**35635 П. Способ и аппаратура для обработки тканей перегретым водяным или другими парами. Данглер** (Method and apparatus for treating fibrous sheet material by superheated steam or vapours. Dungler J.). Англ. пат. 718418, 17.11.54 [Dyer, 1955, **113**, № 9, 685, 687 (англ.)]

Сушка текстильных материалов осуществляется в термоизолированной камере перегретым паром, направляемым из системы сопел на обе поверхности ткани. Особенность новой машины заключается в принятой системе циркуляции пара. Применяемая для парообразования жидкость, способная полностью или частично конденсироваться, рекуперируется после воздействия на ткань вместе с испаряемой из последней жидкостью и, пройдя через зоны пониженного давления в разделяющих сопла каналах, поступает в подогреватель и снова в зоны давления. Затем часть смеси названных жидкостей непрерывно удаляется из закрытой циркуляционной системы в расположенную сбоку конденсационную камеру. Тепло, выделяющееся при конденсации этого избытка пара, может быть использовано для подогрева соответствующего теплоносителя, напр. воды, и снова применено для подогрева. К. Маркузе

**35636 П. Получение устойчивой глянцевой отделки на хлопчатобумажных печатных тканях. Липперт** (Production of permanent lustrous finishes on chintz, indian chintz and prints. Lippert Arnold L.) [Joseph Bancrwoft & Sons Co.]. Канад. пат. 505928, 21.09.54

Для придания тканям устойчивой глянцевой отделки их пропитывают р-рами термореактивных синтетич. смол (напр., мочевиноформальдегидных), сушат, обрабатывают на горячем серебристом или фрикционном каландре, проводят термич. обработку и промывку. В состав пропиточного р-ра вводят до 60% от веса смолы смешивающегося с водой органич. замасливающего в-ва, содержащего в молекуле ≥8 атомов С, напр. сульфированного касторового масла, что устраняет прилипание смолы к поверхности валов каландра. К. Маркузе

**35637 П. Вещество, придающее текстильным материалам водоупорность. Ицуги** (Waterproofing agent for textiles. Itsugi Eiichi) [Nippon Silicone Resin Co.]. Япон. пат. 2895, 26.05.54 [Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 7, 4998 (англ.)]

Диэтилсилоксан с вязкостью в 1800 *сст* обрабатывают, пропуская в воздушной среде при 250° до получения вязкого геля. Гель разбавляют метилэтилкетоном и размешивают в воде с эмульгатором для получения эмульсии, содержащей 3% полимера. Текстильные материалы погружают в эту эмульсию и затем сушат в течение 10 мин. при 150°. О. Славина

**35638 П. Способ защиты от действия микроорганизмов целлюлозных волокнистых материалов с низким набуханием** (Verfahren zum Schützen von cellulosehaltigenm Fasergut mit an sich niederem Quellwert gegen den Angriff von Microorganismen.) [Ciba A.-G.] Швейц. пат. 304005, 1.03.55 [Textil-Praxis, 1956, **11**, № 4, 404 (нем.)]

При произ-ве рыболовных сетей, тросов или корабельных канатов из целлюлозных волокон с малой величиной набухания применяют пропитку воды р-ром отверждаемых аминопластов, обеспечивающую устойчивую защиту от действия микроорганизмов при одновременном снижении набухания и повышении прочности в мокром состоянии. Предлагается после пропитки и механич. удаления пропитывающей жидкости переводить аминопласты внутри и на поверхности текстильного материала в нерастворимое в воде состояние, не удаляя при подсушивании всей удержанной материалом из пропитывающей жидкости воды до полного окончания конденсации смолы так, что конденсация идет в присутствии влаги. Целесообразно добавлять к р-рам соответствующие ускорители. Р. Нейман

**35639 П. Способ придания нитям филаментарных синтетических волокон способности к усадке с приобретением шерстистости. Люке, Прива** (Procédé pour rendre contractile et d'aspect laineux les fils de fibres synthétiques continus multibrins. Luquet (A.), Privas (Ardèche)). Франц. пат. 1103983, 15.11.55 [Teintex, 1955, **21**, № 8, 654 (франц.)]

Для придания нитям филаментарных синтетич. волокон способности к усадке с приобретением шерстистости их подвергают высокому кручению (2000—3000 на 1 *м*) при одновременном нагреве до т-ры, при которой проявляется их пластичность (напр. 120—130° для полиамидных волокон). Затем их охлаждают и подвергают раскручиванию примерно на то же число кручений, которое было применено при кручении. А. Матецкий

**35640 П. Способ регулирования работы усадочных механизмов при проведении усадки тканей непрерывным полотном и необходимые для этого приспособления** (Verfahren zum Steuern der Krumpfmittel beim Krumpfen von Geweben in laufender Bahn und Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens) [F. a A. Monforts]. Швейц. пат. 304692, 1.04.55 [Textil-Praxis, 1956, **11**, № 6, 611 (нем.)]

С целью обеспечения автоматич. выдерживания заданной величины усадки тканей при обработке ее на отделочном оборудовании, снабженном усадочным

механизмом, ставятся мерные ролики, с помощью которых при наличии разницы между заданной и фактически достигаемой величиною усадки изменяется длина петли ткани на компенсаторном ролике. Это изменение вызывает опускание или подъем подвижного ролика, что в свою очередь дает импульс, воздействующий на эффективность работы усадочного механизма. К. Маркузе

35641 П. **Установка для фиксации аппретирующих веществ и печатных красок, содержащих синтетические смолы, при непрерывной обработке в газовой или паровой среде материала в виде полотна.** **Кифер** (Vorrichtung zum Fixieren von Druckfarben, Ausrüstungen, Appreturen od. dgl. auf Kunstharzbasis durch Behandeln von bahnförmigem Gut mit gas- oder dampfförmigen Mitteln in fortlaufendem Arbeitsgang. Kiefer Erich) [Erich Kiefer, Lufttechnische Anlagen]. Пат. ФРГ 944245, 14.06.56

Установка состоит из термич. камеры с горизонтально вращающимся в ней скелетным барабаном, непрерывно загружаемым тканью, бумагой или иными материалами в виде ленты или полотна. Она предназначается для конденсации смолообразующих продуктов, нанесенных путем печатания или аппретирования. Скелетный барабан имеет две системы концентрически расположенных прутков, на которые подвергаемый термообработке материал непрерывно и автоматически завешивается в форме V-образных, радиально направленных петель. Внешние прутки, расположенные на равных расстояниях по образующим цилиндра, служат для завешивания петель ткани, тогда как прутки другой системы, помещенные ближе к оси цилиндра в шахматном порядке по отношению к первым, предназначены для натяжения и удержания нижних концов завешенных петель. Внутренние прутки составлены из двух половин, каждая из которых, шарнирно поворачиваясь, может принимать перпендикулярное к оси цилиндра положение. При завешивании петли эти короткие прутки опускаются внутрь последней и натягивают ткань, а в конце оборота барабана поворачиваются на 90° и этим освобождают петли ткани для свободной ее выгрузки из барабана. В камере установлены 2 вентилятора с калориферами и воздушные каналы с системой сопел для вдувания горячих газов в промежутки между петлями ткани. Принятая схема циркуляции обеспечивает совершенно равномерную радиальную и поперечную обдувку ткани с обеих сторон. Для ускорения конденсации смол, к циркулирующему горячему воздуху могут быть примешаны водяной пар или пары органич. к-т. Загрузка и выгрузка ткани осуществляются через две смежных щели, расположенные в верхней части камеры, посредством подающего и принимающего конвейеров. Использование барабана с звездообразной системой заправки позволяет нагружать значительную длину ткани при малых габаритных размерах камеры. К. Маркузе

35642 П. **Способ проклеивания фетровых изделий.** **Скотт** (Process of stiffening felted bodies. Scott Milton J.) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2737462, 6.03.56

Для фетровых изделий из кроличьей и заячьей шерсти (а также с содержанием овечьей шерсти) взамен проклеивания шеллаком применяют предварительную обработку водн. р-ром $H_2SO_4$ при pH 2—4 с последующим погружением на $\leqslant 2$ мин. в водн. 1,5—10%-ный р-р сополимера (I), содержащего 85—99 мол.% винилацетата и 15—1 мол.% одного из следующих в-в (или их смесей): ненасыщ. (этиленовые группы) алифатич. монокарбоновых к-т с содержанием 3—5 С; ненасыщ. (этиленовые группы) алифатич. дикарбоновых к-т и их ангидридов с содержанием 4—8 С; алкилированных полуэфиров названных дикарбоновых к-т с содержанием в алкиле 1—4 С. Применяемый р-р доводят добавкой бората Na до pH 7—9. Далее следует отжим при оставлении в изделии 1,5—10 вес.% I и сушка. Могут быть использованы, в частности, I винилацетата и кротоновой или малеиновой к-ты. Пример. Готовят водн. дисперсию I, содержащего 97 мол.% винилацетата и 3% кротоновой к-ты и характеризуемого т. размягч. 146° и вязкостью дисперсии в 20%-ном водн. р-ре $NH_4OH$ при pH 9,5 и т-ре 20° — 15,8 *спуаз*, добавляя в 2460 ч. воды 240 ч. 10%-ного водн. р-ра буры, а затем, вводя постепенно при помешивании 200 ч. I. Размешивание продолжают в течение 4—5 мин., после чего получают молочного вида дисперсию (pH 8,2). Шерстяные или пуховые колпаки погружают в водн. р-р $H_2SO_4$ (pH 2,8), а затем в водн. дисперсию I на 70 сек. После отжима между валами проводят центрифугирование (до остаточного содержания в изделиях 70% р-ра) и сушку при 72°. А. Матецкий

**См. также:** Строение шерсти и шелка 34579, 34582. Крашение и отделка волокнистых материалов 35962, 36113. Печатание тканей 35897. Ингибитор обесцвечивания окраски под действием к-т 36122. Очистка сточных вод 35258

## ВЗРЫВЧАТЫЕ ВЕЩЕСТВА. ПИРОТЕХНИЧЕСКИЕ СОСТАВЫ
## СРЕДСТВА ХИМИЧЕСКОЙ ЗАЩИТЫ

Редактор *М. С. Фишбейн*

35643. **Роль газовых промежутков в распространении детонации в гранулированных взрывчатых веществах. Котрелл, Гибб** (Importance of gas spaces in the propagation of detonation of granular explosives. Cottrell T. L., Gibb J. C.), Nature, 1956, **178**, № 4537, 814—815 (англ.)

Было исследовано влияние замены воздуха ($\gamma = 1,40$) на аргон ($\gamma = 1,67$) в промежутках между частицами гранулированных взрывчатых в-в на скорость их детонации. Оказалось, что в случае тротила скорость детонации на воздухе была равна $1380 \pm 20$ *м/сек*, а в среде аргона $1580 \pm 15$ *м/сек*. Для аммиачноселитренного взрывчатого в-ва скорость была соответственно равна $2850 \pm 30$ *м/сек* и $3100 \pm 30$ *м/сек*. Таким образом, с повышением теплоемкости газа увеличивается скорость детонации. М. Фишбейн

35644. **Некоторые вопросы военной химии. Часть II. Огнеметы. Шеффер** (Some aspects of chemistry in war. Part II. Fame warfare. Sheffer H.), Chem. in Canada, 1956, 8, № 3, 38—40 (англ.)

Указывается, что в качестве загустителя бензина можно применять совместно осажденные алюминиевые мыла нафтеновой, пальмитиновой или олеиновой к-ты и к-т, входящих в состав кокосового масла. Часть I см. РЖХим, 1957, 28333. М. Фишбейн

35645. **Новый метод снаряжения снарядов тротилом. Джанк** (New TNT loading method. Jank O. M.), Ordnance, 1956, **41**, № 217, 174—176 (англ.)

Описан непрерывный автоматич. метод плавки тротила и заливки его в снаряды, отличающийся высокой производительностью, безопасностью и не требующий высококвалифицированного персонала. М. Фишбейн

35646. **Способ непрерывного получения нитроглицерина.**— (Continuous nitration processing of nitroglycerine. New «Biazzi» remote-controlled plant at

Ardeer.—), Iron and Coal Trades Rev., 1956, **173**, № 4600, 163—165 (англ.)

Описана установка для непрерывного получения нитроглицерина на з-де по произ-ву порохов и взрывчатых в-в (нитрация, сепарация, промывка по видоизмененному методу Биацци) в Ардире, Шотландия, снабженная дистанционным управлением. М. Фишбейн

---

35647 П. **Способ получения высокостойких взрывчатых веществ. Бертманн, Кун, Кёйфер** (Verfahren zur Herstellung von Sprengstoffen mit beliebig erhöhter Lagerfähigkeit. Berthmann Adolf Kuhn Cotthard Käufer Helmut) [Dynamit A. G. vormals Alfred Nobel & Co.]. Пат. ФРГ 938594, 2.02.56

Высокостойкие взрывчатые в-ва могут быть получены путем добавления к ним поверхностноактивных соединений, которые, будучи сами взрывчатыми в-вами, способны покрывать входящие в состав их компоненты моно- или полимолеуклярным* слоем. В качестве таких добавок применяют: ароматич. нитросоединения, нитрамины, азотнокислые эфиры, а также алифатич. нитросоединения и их производные, равно как продукты нитрования высокополимерных соединений. Приведены нижеследующие примеры: 1) 4% нитроглицерина, 14% тринитротолуола, 79,5% аммиачной селитры, 2% древесной муки, 0,5% красителя. 2) 10% нитроглицерина, 0,5% глинозема, 55% натронной селитры, 34% хлористого аммония, 0,5% древесной муки. М. Фишбейн

35648 П. **Способ получения смесей для изготовления взрывчатых веществ** (Procédé de fabrication de mélanges légers destinéa à la farbrication d'explosifs) [Société d'Explosifs et de Produits Chimiques]. Франц. пат. 1108997, 19.01.56

Описан способ получения смесей малой плотности для изготовления патронов безопасных взрывчатых в-в, предназначаемых для работ в угольных шахтах, опасных по газу и пыли. В качестве примера приводится состав, содержащий следующие компоненты: 200 *г* NaCl, 37,5 *г* целлюлозы, 12,5 *г* желатины, 10 *г* $(NH_4)HCO_3$, 1 *мл* «станила» (алкиларилсульфоната натрия) и 150 *мл* воды. Указанные ингредиенты смешивают, высушивают, измельчают, просеивают и патронируют. Получают продукт с плотностью 0,27—0,30. М. Фишбейн

35649 П. **Усовершенствование взрывных патронов** (Perfectionnement aux cartouches de mines) [Établissements Rey Frères & Cie]. Франц. пат. 1107631, 4.01.56

Описано устройство взрывных патронов, предотвращающее отказы при передаче детонации от одного патрона к другому. Для этого один конец патрона, противоположный месту его инициирования, снабжают конич. выемкой. При заряжении шпуров этот конец помещают впритык к торцу следующего патрона. Образующаяся при взрыве газовая струя обеспечивает полную его детонацию, которая передаваясь от патрона к патрону, вызывает взрыв всего заряда. Описан способ изготовления таких патронов как из порошкообразных, так и литых взрывчатых в-в с приложением соответствующих схем. М. Фишбейн

35650 П. **Взрывчатые вещества для заклепочных работ. Цукии, Кикути** (爆[illegible]製造法・月井武[illegible]・菊地正三郎, Кикути Сёдзабура]. Япон. пат. 4443, 19.07.54

Взрывчатое в-во для указанных целей состоит из 60% диазодинитрофенола и 40% тетразена или 60% диазодинитрофенола, 20% тетразена и 20% гексогена или нитрогуанидина, $KClO_3$ или $KNO_3$. К указанной смеси можно добавить какой-либо окислитель. М. Фишбейн

## ЛЕКАРСТВЕННЫЕ ВЕЩЕСТВА. ВИТАМИНЫ. АНТИБИОТИКИ

Редактор *Н. А. Медвыховская*

35651. **Свойства и применение кремнийорганических соединений. Изюмов Б. Д., Пахомов В. И.,** Мед. пром-сть СССР, 1956, № 1, 7—10

Кремнийорганические соединения (I) применяются в качестве защитных мазей и кремов при лечении дерматитов. I отличаются стойкостью: не окисляются и не прогоркают, не токсичны. Приведены сведения о применении I в других областях пром-сти, а также данные о строении и физ. свойствах. Л. Михельсон

35652. **Изучение приготовления лекарственных средств не дающих повышения температуры II. Обработка соединениями хинона. (1) Судзуки** (無發熱性醫藥品の製造に關する研究・第 2 報・鈴木周一),藥學雜誌, Якугаку дзасси. J. Pharmac. Soc. Japan, 1953, **73**, № 6, 619—621 (япон.; рез. англ.)

Для удаления в-в, показывающих положительную р-цию ТВР (на тетрабромфенолфталеин), были испытаны *п*-хинон, толухинон, *п*-ксилохинон, α-нафтохинон и др., давшие положительные результаты в пробе на снижение кол-ва пирогенов. Часть I см. РЖХим, 1955, 30180. Л. Михельсон

35653. **Осциллополярографическое изучение некоторых алкалоидов с тропановым и изохинолиновым ядром. Паррак** (Oscillopolarographische Studie einiger Alkaloide mit Tropan-und Isochinolinkern. Parrák V.), Pharmazie, 1956, **11**, № 3, 205—208 (нем.)

Исследована возможность осциллополярографич. определения алкалоидов группы тропана (атропина, кокаина, эймидрина, гоматропина, гиосциамина и скополамина) и группы изохинолина (нарцеина, котарнина, берберина и гидрастинина). Исследованче проводили при pH 2—12, в качестве электролитов применяли 2 н. $H_2SO_4$ и 2 н. NaOH; конц-ия исследованных в-в 6,5—3,5 · $10^{-4}$, р-ры прибавляли к основному электролиту в кол-ве 2—3 *мл*. Работу проводили в электронном поляроскопе с капающим Hg-электродом; Hg вытекала при 20° из капилляра колонки 45 *см* со скоростью 2,13 *мг/сек*. Приведены осциллограммы р-ров указанных алкалоидов. Исследование показало возможность качеств. определения отдельных алкалоидов группы тропана и изохинолина. С помощью осциллополярографии атропин можно идентифицировать в очень сложных фармацевтич. препаратах, напр. в атокарбоне, дормотропине, глазных каплях и комбинированных порошках. Гиосциамин можно определять в различных препаратах, кокаин в анестецине и других препаратах. В изохинолиновой группе обнаружено, что котарнин в кислой области дает согласующуюся осциллограмму, в то время как берберин приближается к нарцеину. Полученные с изохинолиновыми алкалоидами результаты можно использовать в практике. Ю. Вендельштейн

35654. **Двойная цветная проба для различения опийумных алкалоидов. Чжэн Шу-син** (A Double-coloration test for the differentiation of opium alkaloids. Cheng Shu-Sing), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1954, **43**, № 12, 767—769 (англ.)

Для определения отдельных алкалоидов опия в их смесях по характерной окраске производится двойная цветная проба смешиванием реактивов Маркуса (2—3 капли 40%-ного р-ра формальдегида в 3 *мл* конц. $H_2SO_4$) и Манделина (1 *г* ванадата аммония в 200 *г* конц. $H_2SO_4$). В. Б.

**35655. Распределение пахикарпина между водой и органическими растворителями. Рахимов Х. Р., Набиходжаев С. Н.**, Тр. Среднеаз. политехн. ин-та, Ташкент, Госиздат УзССР, 1955, 316—321

Изучены коэфф. распределения (КР) пахикарпина между водой и керосином, между водой и дихлорэтаном, между 2 н. р-ром NaCl и керосином, 2 н. р-ром NaCl и дихлорэтаном при 25, 35 и 50°; при этом КР остается почти постоянным независимо от конц-ии распределяемого в-ва. Прибавление NaCl также мало влияет на КР. Растворимость пахикарпина в воде при 25, 35 и 50° составляет соответственно 0,819; 0,936; 1,170%. О. Магидсон

**35656. О стабильности атропина в щелочных желудочных порошках. Вагнер, Лютгардт** (Über die Stabilität von Atropin in alkalischen Magenpulvern. Wagner G., Luthardt K.), Pharmazie, 1956, **11**, № 2, 129—133 (нем.)

Описан метод определения тропина в присутствии атропина в щел. желудочных порошках с помощью хроматографии на бумаге. Для хроматографирования рекомендуется пользоваться насыщен. водой *н*-бутанолом на бумаге Шлейхера и Шюлля 2043 b, предварительно обработанной 0,1 *M* р-ром Na-цитрата/HCl с pH 2,0. Тропин имеет $R_f$ в среднем 0,24, атропин — 0,78. Исследовалась стабильность атропинсульфата в щел. желудочных порошках. Установлено, что в препаратах с $MgCO_3$, MgO и $NaHCO_3$ в течение 18 дней образуется не больше 3% тропина в результате гидролитич. расщепления. Атропинсульфат, приготовленный с силикатом алюминия, значительно более стоек. Даже после 10-месячного хранения нельзя обнаружить присутствие тропина. Во всех желудочных порошках в качестве еще одного продукта разложения обнаружен в незначительных кол-вах апоатропин. Л. Михельсон

**35657. Экстракция *Cinchona succirubra* тетрагидрофураном и его смесями. Кампо, Грамлинг** (Extraction of Cinchona succirubra with tetrahydrofuran and its mixtures. Campo J. M., Gramling L. G.), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1956, **45**, № 4, 242—246 (англ.)

Описана методика извлечения алкалоидов *Cinchona succirubra* при помощи различных содержащих тетрагидрофуран (I) азеотропич. смесей. Наибольший выход алкалоидов был получен при экстракции азеотропич. смесью I с водой (5,3% воды). Описан также метод получения из этой смеси относительно чистого алкалоида. Л. Стругач

**35658. Факторы, влияющие на содержание алкалоидов в отварах *Areca Catechu* при их приготовлении. Ван Вэнь-хуэй, Цай Юй-минь, Шао Вэнь-бинь** (煎煮條件對於檳榔煎中鹼溶性生物鹼含量的影響. 玉文惠, 蔡玉珉, 邵文彬), 化學學報, Яосюэ сюэбао, Acta Pharmac. Sinica, 1956, **4**, № 1, 1—6 (кит.; рез. англ.)

Найдено, что настои *Areca* содержат меньше алкалоидов (I), чем отвары. При тонком помоле растительного материала содержание I в настоях уменьшается. Наибольшее кол-во I отвары содержат в том случае, если операция их приготовления продолжается 30 мин. При увеличении времени до 2 час. содержание I не повышается, при сокращении до 15 мин.— уменьшается. А. Травин

**35659. Проблема производства синтетической аскорбиновой кислоты. Хорват** (A szintetikus aszkorbinsavgyártás problémája. Horváth Cyula), Konzerv és paprikaipar, 1955, május, 18—21 (венг.)

Материалы совещания, посвященного проблеме снабжения пром-сти Венгрии необходимым кол-вом витамина С. Г. Юдкович

**35660. Получение витамина $B_{12}$. Дитрих** (Die biosynthetische Frzeugung von Vitamin $B_{12}$. Dietrich K. R.), Chemiker-Ztg, 1956, **80**, № 4, 93—96 (нем.)

Краткое описание фабричного получения витамина $B_{12}$ (I) из отходов спирт. произ-ва. Применяют чистые культуры бактерий и актиномицетов (*Bacillus megaterium, Flavobacterium solare, Aerobacter aerogenes, Escherichia coli, Flavobacterium devorans*), дающие выход 0,7—0,5 *мг* I на 1 *л* бродильной смеси. Приводится состав бродильной смеси для получения 1 : 100 *кг* процеженной пшеничной барды, 1 *кг* глюкозы, 0,5 *кг* $CaCO_3$ и 10 *мг* $CoCl_2 \cdot 6H_2O$; (pH 7). Смесь для сбраживания стерилизуется 13 мин. при 160°. Приведены схемы произ-ва, выходы витамина, фото промышленной аппаратуры. Н. Шергин

**35661. Молочный сахар. Сообщение 4, 5 и 6. Кунчер** (Milchzucker. 4., 5. und 6. Mitteilungen. Kuntscher Herbert), Pharmaz. Ind., 1954, **16**, № 8, 281—284; 1956, **18**, № 4, 136—139; № 5, 188—190 (нем.)

*Сообщение 4*. Описан технологич. процесс произ-ва неочищ. молочного сахара (I) из молочной сыворотки (С). Из С удаляют белки и, сгущая, получают концентрат I; его кристаллизуют и центрифугируют. Оставшуюся жидкую мелассу сгущают во 2-й концентрат; его кристаллизуют и центрифугируют, получая I. I рафинируют, сушат, мелят, просеивают и получают фармакопейный I. Из рафинадной мелассы выделяют еще чистый I.

*Сообщение 5*. Описан процесс отделения из С остатков белков и солей от I с помощью упаривания до 1 : 13—1 : 14 первоначального объема. Подробно описана главная стадия произ-ва I — упаривание, соответствующая аппаратура и приведены схемы.

*Сообщение 6*. Описана кристаллизация, центрифугирование, сушка. Указаны дальнейшие перспективы и возможности получения I с высоким выходом. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1954, 47339 Л. Михельсон

**35662. Перспективы фармацевтического применения буроугольной смолы. Маннинг, Маннинг** (Some pharmaceutical aspects of brown coal tar Manning N. C., Manning Janet M.), Australas. J. Pharmacy, 1956, **36**, № 430, 1141—1142 (англ.)

Приведена характеристика австралийской буроугольной смолы (БС), в состав которой входит (в%): 8 парафинов, 0,7 фенолов, 1,8 крезолов, 1,3 ксиленолов и 1,2 к-т смолы. При испытании возможности замены каменноугольной смолы. БС получены удовлетворительные результаты при изготовлении эмульсий со спирт. р-рами БС, мазей (с добавлением касторового масла) и ряда косметич. кремов, водн. и масляных (с моностеарином, триэтаноламином, холестерином, цетримидом, сорболеном, пчелиным воском и пр.). Ю. Вендельштейн

**35663. Идентификация лекарственного сырья и контроль растительных лекарственных препаратов методом хроматографии на бумаге. Пари, Вьежо** (Identification des drogues simples et contrôle des médicaments végetaux par chromatographie sur papier. Paris R., Viejo J.-P.), Ann. pharmac. franç., 1955, **13**, № 6, 424—430 (франц.)

Изложены результаты опытов идентификации лекарственного сырья и контроля медикаментов растительного происхождения методом хроматографии на бумаге. Опыты произведены на небольших образцах сырья (0,1—1,0 *г*), извлекаемых 5—10 объемами кипящего $CH_3OH$ или 60%-ного спирта. Полученное таким образом извлечение наносят на бумагу непосредственно (в кол-ве 0,001—0,003 *мл*) или после кон-

центрирования и удаления посторонних в-в селективными р-рителями (этилацетат, $CHCl_3$ и др.). Хроматографирование производят, в зависимости от природы исследуемого объекта, при помощи различных р-рителей (насыщ. водой эфиры уксусной к-ты, водн. фенол и т. п.) или их смесей. Для фиксирования хроматограммы применяют реактив Драггендорфа (для алкалоидов), спирт. р-ры KOH или $AlCl_3$ (для флавоновых производных), перхлорат Fe (для таннинов и фенолов), *м*-динитробензол или пикриновую к-ту (для сердечных глюкозидов) и т. д. Хроматограмму облучают УФ-светом, сопоставляя ее с полученной в таких же условиях хроматограммой стандартного препарата или чистых в-в. Описаны условия опыта (р-рители, реактивы для фиксации) и результаты определения (значение $R_f$, цвет пятен) для целого ряда растений: *Aloes, Bourdaine, Cascara, Cassia, Rheum, Drosera, Aubépine, Hamamélis, Viburnum, Podophylle, Passiflore* и др. А. Травин

**35664. Применение в новейшей рецептуре веществ, содействующих растворению. Ульман** (Der Einsatz von Lösungsvermittlern in der modernen Rezeptur. Ullmann Elsa), Dtsch. Apoth.-Ztg, 1956, **96**, № 6, 107—109 (нем.)

Описано применение поверхностноактивных в-в, содействующих растворению и препятствующих образованию мути, хлопьев или осадков при изготовлении фармацевтич. препаратов. Приведены ф-лы приготовленных таким способом водн. р-ров сложных лекарственных смесей, содержащих эфирные масла, смолы, бальзамы, дубильные в-ва, азотистые основания и их соли, соли щел. металлов салициловой к-ты, барбитураты и т. д. Напр., прозрачный р-р смеси фенола (1 *г*), ментола (I) (0,5 *г*), глицерина (15 *г*) и 3%-ного р-ра борной к-ты (до 120 *мл*) приготовляют следующим образом: I растворяют в 1 *мл* спирта, прибавляют 10 *г* твин 20 и к р-ру постепенно прибавляют при размешивании смесь остальных ингредиентов. А. Травин

**35665. Приготовление растворов глюконата Ca для парентерального применения. Бечара, Хейк** (The preparation of calcium gluconate solution for parenteral administration. Bechara Eduardo, Huyck C. Lee), Amer. J. Pharmacy, 1955, **127**, № 11, 396—400 (англ.)

Проведено исследование устойчивости 10%-ных р-ров глюконата Ca (I), дважды стерилизованных перед запаиванием в ампулы, с добавлением к ним в качестве стабилизаторов: $B(OH)_3$, лактата Ca, бензоата Na, фармагеля B и *d*-сахарата Ca. Пробы, после предварительного исключения выделивших осадок при хранении при 20, 37,5 и 12° (с добавлением лактата Ca и бензоата Na), анализировались после 7 недель хранения: в ампулах без добавления стабилизатора найдено в среднем 36,67% исходного I, в ампулах с добавленной $B(OH)_3$ 99,95% **I**, с добавленным фармагелем B — 99,94% I и с добавленным *d*-глюконатом Ca — 99,96% **I**. Оптимальная устойчивость наблюдается при pH р-ров 7,8, устанавливаемым добавлением NaOH или $Na_2CO_3$. Не рекомендуется применять в качестве стабилизатора $B(OH)_3$ вследствие ее токсичности, особенно при внутривенных вливаниях. Ю. Вендельштейн

**35666. Изучение стабильности пенициллиновых препаратов. VI. Бакуолтер, Дьюда; VII. Бакуолтер, Уолш; VIII. Бакуолтер, Дьюда; IX. Бакуолтер, Холлеран; X. Бакуолтер, Дьюда; XI. Бакуолтер, Уолш; XII—XIV. Бакуолтер, Холлеран** (Stability studies of penicillin products. VI. Procaine penicillin and crystalline penicillin for aqueous injection. Buckwalter F. H., Duda Solia; VII. Buffered potassium penicillin G. powder for oral use. Buckwalter F. H., Walsh Elizabeth A.; VIII. Buffered potassium penicillin G powder with tripl sulfonamides for oral use. Buckwalter F. H., Duda Sofia; IX. Procaine penicillin G. ointment. Buckwalter F. H., Holleran Ruth; X. Procaine penicillin G. and buffered potassium penicillin G with dihydrostreptomycin sulfate. Buckwalter F. H., Duda Sosia XI. Products for the treatment of bovine mastitis. Buckwalter F. H., Walsh Elizabeth A.; XII—XIV. Crystalline sodium and crystalline potassium penicillin G. Potassium penicillin G with vasoconstrictor. Potassium Penicillin G and procaine penicillin G. troches. Buckwalter F. H., Holleran Ruth), Antibiotics and Chemotherapy, 1953, **3**, № 7, 698—700; № 10, 1020—1022; 1023—1025; № 11, 1111—1112; 1113—1116; 1117—1120; 1954, **4**, № 1, 25—29; № 2, 117—119, 120—121 (англ.)

*Часть VI.* Прокаин-пенициллин и кристаллич. пенициллин для воды. инъекционных р-ров.

*Часть VII.* Буферированный порошок K-пенициллина для приема внутрь.

*Часть VIII.* Буферированный порошок K-пенициллина G с 3-компонентным препаратом сульфонамида для применения внутрь.

*Часть IX.* Мазь, содержащая прокаин-пенициллин G (I). Изучением стабильности мази, содержащей I установлено, что хранение ее при 34—40° в течение месяца приводит к средней потере I — 3,2%, в течение 2 месяцев — 6,4%, четырех — 10,9%. Хранение мази при 22—28° в течение 2 лет дает потерю I в 1,6%, через 3 года — 3,3%; через 4 года — 3,8%. Л. Михельсон

*Часть X.* I и забуференный K-пенициллин G. (II) с сульфатом дигидрострептомицина. При хранении I и забуференного кристаллич. II с сульфатом дигидрострептомицина (III) при разных т-рах установлены следующим средние потери: при 52—56° в течение 4 месяцев 4% для I и 2,2% для III, в течение 1 года 6% для I и 5,9% для III; при 22—28° через 2 года 0,6% для I и 1,1% для III, через 3 года 3,5% для I и 2,6% для III. В виде водн. суспензии I и водн. р-ра III при 5—9° в течение 1 недели 4,7% для I и 3,2% для III. Оба продукта могут храниться ряд лет, даже в тропич. странах, без значительного разложения I и III. Ю. Вендельштейн

*Часть XI.* Препараты для лечения коровьего мастита. Установлено, что препараты пенициллина и дигидрострептомицина, применяемые при лечении коровьего мастита, могут храниться долгое время даже при повышенных т-рах без значительного разложения. Ю. Вендельштейн

*Часть XII.* Кристаллич. натрий- и II.

*Часть XIII.* II с сосудосуживающим препаратом.

*Часть. XIV.* Таблетки II и I. Приведены данные о стабильности таблеток II и I при 52—56° в течение 4 месяцев и при 22—28° в течение 4 лет. При 52—56° средняя величина потери II составляет 1,1% через месяц и 5,3% через 4 месяца; для I средняя величина потери 4,6% через 1 месяц и 8,6% через 4 месяца. При 22—28° средняя величина потери для II 0% через 2 года и 1,2% через 4 года, для I, соответственно 0,4% и 0,8%. Часть V см. РЖХим, 1955, 41467. Л. Михельсон

**35667. Современные мазевые основы, как вид фармацевтических эмульсий. Ульман** (Moderne Salbengrundlagen, ein Teilgebiet pharmazeutischer Emulsionen. Ullmann Elsa), Dtsch. Apoth.-Ztg, 1954, **94**, № 24, 535—541 (нем.)

Указывается на необходимость при выборе мазевой основы учитывать ее физ.-хим. свойства, так как от них во многих случаях зависит степень всасывания

и проникновения лечебного компонента мази в более глубокие слои кожи. В таблице приведены свойства основ: однофазных, состоящих из гомогенной смеси жиров и жироподобных в-в, и двухфазных, представляющих собой гетерогенные системы. К последним относятся содержащие воду жирные мази и группа не содержащих жира гидрогелей. А. Стругач

35668. **Полиорганосилоксаны, как основа для мазей. Флегель** (Silikone als Salbengrundlage. Flegel H.), Dtsch. Gesundheitswesen, 1956, **11**, № 16, 523—525 (нем.; рез. русс.)

Приведено описание свойств полиорганосилоксанов и их применения в качестве основы для различных нераздражающих мазей. Приведены рецептуры некоторых мазей и способы их изготовления. А. Жданов

35669. **Влияние изменения отношения воды и жира на скорость диффузии сульфатиазола из мазевых основ типа кольдкрема. Коран, Хёйк** (The effect of variation of the water and oil ratio on the diffusion rate of sulphathiazole from cold cream type ointment bases. Coran Aubert, Huyck C. Lee), J. Soc. Cosmetic Chemists, 1956, **7**, № 1, 20—26 (англ.)

Для изучения указанной скорости предложено помещать мазь в полый цилиндр диам. 25 *мм* и высотой 6 *мм*, устанавливаемый на лист (в центре) фильтровальной бумаги диам. 7 *см*, смоченной р-ром хлоргидрата *n*-диметиламинобензальдегида. Чашку с цилиндром помещают в десикатор и измеряют кольцо, появляющееся в результате диффузии сульфатиазола через 2 часа после начала опыта. Приготовлено 10 образцов оснований кольдкрема с содержанием от 8,3 до 83,3% воды; 45 *г* каждого образца смешано с 5 *г* сульфатиазола. Исследование образцов описанным методом показало, что сульфатиазол быстрее диффундирует из эмульсии жира в воде, чем воды в жире, причем изменение скорости диффузии происходит скорее плавно, чем ступенчато. Дана математич. ф-ла для вычисления результатов по описанному методу и приведено сопоставление указанных результатов с результатами по методу с гелем агара. Ю. Вендельштейн

35670. **Стабилизация скипидарного линимента. Митал, Гайнд** (Stabilization of liniment of turpentine. Mital H. C., Gaind K. N.), Indian J. Pharmacy, 1956, **18**, № 1, 3—7 (англ.)

Разработана следующая пропись приготовления устойчивого линимента: 5%-ного р-ра KOH 140 *мл*, олеиновой к-ты 35 *г*, камфоры 50 *г*, скипидара 650 *мл*, $H_2O$ до 1 *л*. Смешивают в ступке р-р KOH с равным объемом $H_2O$, прибавляют олеиновую к-ту, предварительно смешанную с 140 *мл* скипидара, и растирают несколько минут; растворяют камфору в остатке скипидара и постепенно прибавляют к полученной эмульсии, пока не получится плотная однородная эмульсия. О. Магидсон

35671. **Фармацевтическое применение карбопола 934. Майсек, Пауэрс, Руджьеро, Скауэн** (Pharmaceutical uses of Carbopol 934. Misek B., Powers J., Ruggiero J., Skauen D.), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1956, **45**, № 1, 56—59 (англ.)

Карбопол 934 (I) — новый синтетич. полимер с высоким мол. весом, содержащий высокий процент карбоксильных групп. Это тонкий, белый порошок, диспергирующийся в воде, образуя дисперсии низкой вязкости с кислым pH. Нейтрализованные р-ры I не заражаются бактериями и грибками. Испытания I на токсичность и раздражаемость показали удобные для его использования свойства. I весьма пригоден для приготовления эмульсий и суспензий. Он не рекомендуется к использованию в качестве суспендирующего в-ва для поливалентных ионов, напр. для каламина, окиси цинка и основного углекислого висмута. Нейтрализованные 0,5%-ные р-ры I являются оптимальными для использования в суспензиях. Хорошие суспензии с 0,5%-ным I (pH 7) получают для соснового масла, р-ра каменноугольного дегтя, ихтаммола и осажденной серы. Суспензии сульфадиазина и сульфатиазола с I сохраняли удовлетворительную физич. стойкость, даже при высоких т-рах в течение месяца. I можно использовать в качестве эмульгатора как в р-ре, так и в виде сухого порошка. Прибавление твина 40 в низких конц-иях улучшает качество этих эмульсий. Л. Михельсон

35672. **Стабилизация гексанитроинозита. Фишрулль, Гей-Люссак** (Stabilisation de l'hexanitro inositol. Ficheroulle Henri, Gay-Lussac André), Mém. paudres, 1955, **37**, 127—128 (франц.)

Перекристаллизация гексанитроинозита (I) из спирта является наиболее надежным способом его стабилизации в случае применения в сосудорасширяющих лекарственных препаратах, но связана с потерей ~25% I в маточниках. Для выяснения степени эффективности к I прибавляли нетоксичные стабилизаторы, смесь помещали в плотно закрытые трубки, в верхней части которых помещали индикаторную бумагу и по промежутку времени до появления окраски оценивали эффективность стабилизатора: наиболее эффективным оказалось добавление 3% от веса I $NH_4$-соли слизевой к-ты (устойчивость одинаковая с перекристаллизованным из сп. I) — препарата, легко получаемого окислением лактозы и фармакологически не активного. Ю. Вендельштейн

35673. **Применение неионогенных поверхностноактивных вспомогательных веществ в дезинфекции. Коровин Ф. Т.,** Воен.-мед. ж., 1956, № 1, 54—56

Успешно применены для целей дезинсекции и дизинфекции эмульсии ДДТ, включающие неионогенные поверхностноактивные в-ва ОП-4, ОП-7, ОП-10, ОП-10-Н, ОС-20 и смачиватель ДБ, устойчивые в жесткой воде. Указанные эмульсии не имеют запаха и более активны, чем заводские эмульсии ДДТ, они легко изготовляются и могут быть применены в условиях воинской части и корабля. Скипидарно-формалиновые эмульсии с неионогенными в-вами, наряду с дезинфицирующими свойствами, обладают хорошим моющим действием. Ю. Вендельштейн

35674. **Определение воды в галеновых и других препаратах. Льопис** (Valoración del agua en productos y preparados galénicos. Llopis A.), Galénica acta, 1955, 8, № 1-2, 89—100 (исп.; рез. англ.)

Определение воды по К. Фишеру как прямым, так и обратным титрованием в алкалоидах, антибиотиках, сульфамидах и других препаратах дает хорошие результаты, сравнительно с теоретич. данными, а также с данными полученными сушкой в сушильном шкафу. О. Магидсон

35675. **Определение цинкофена и салицилата натрия в смеси. Карлассаре** (Dosamento di cincofene e salicilato sodico in miscela. Carlassare M.), Farmaco. Ed. prat., 1955, 10, № 12, 670—673 (итал.; рез. англ.)

Метод, предложенный международной фармацевтич. федерацией для определения фенилхинолинкарбоновой к-ты (цинкофена, I) и салициловой к-ты (II) в смеси, основан на обработке смеси 50%-ной $H_2SO_4$, под действием которой I превращается в сульфат, а II выделяется из своей соли. Обработав смесь эфиром, извлекают практически только II. Подщелочив затем водн. р-р смеси, разлагают сульфат I и из-

влекают I эфиром. Однако при определении по данному методу происходит некоторая потеря I, обусловленная небольшой растворимостью сульфата I в жидкости, из которой он осаждается. Для получения точных результатов следует прибавлять 0,55 *мл* к отсчитанному кол-ву потребленного р-ра 0,1 н. NaOH.

Л. Михельсон

35676. **Фотометрический метод количественного определения теофиллина. Флейшер** (Über eine photometrische Methode zur quantitativen Bestimmung des Theophyllins. Fleischer G.), Pharmazie, 1956, **11**, № 3, 208—212 (нем.)

Способ основан на обработке теофиллина (I) конц. щелочью и последующем азосочетании с прочно-голубой солью BB (Байер) (II); интенсивность образующегося азокрасителя измерялась с помощью фотометра Цейсса. Установлено время наибольшей интенсивности красителя, оптимальных условий его образования, получена градуировочная кривая и дан способ расчета градуировочного коэфф. Миним. кол-во определяемого I = 1γ в 0,5 *мл* р-ра I. Максим. отклонение найденных средних величин от вычисленных составляет ±12% при конц-иях 1—10γ и ±4,5% при конц-иях 10—40γ. В градуированную пробирку помещают 0,5 *мл* р-ра I с содержанием 1—40γ (при больших объемах выпаривают до 0,5 *мл*), прибавляют 2 *мл* 50%-ного р-ра KOH, при непрерывном помешивании нагревают в масляной бане с т-рой 200° до кипения, кипятят точно 20 сек. (во избежание ошибок необходимо применять пробирки с одинаковой толщиной стенок, служащие при установлении градуировочной кривой), охлаждают в течение 3 мин. до 15—20°, нейтрализуют 50%-ной $CH_3COOH$ (кол-во ее заранее устанавливают титрованием р-ра KOH), охлаждают до 20°, прибавляют 5 *мл* свежеприготовленного р-ра 0,1 *г* II в 100 *мл* изопропилового спирта III (р-р, хранимый в холодильнике, устойчив в течение нескольких часов); III необходимо предварительно взбалтывать с углем и фильтровать во избежание образования окраски с II. Хорошо перемешивают и добавляют водой до 10 *мл*, оставляют точно на 7 мин. и фотометрируют с фильтром S 53 и кюветой 2 *см*. Контрольный опыт ставят в тех же условиях, заменяя р-р I 0,5 *мл* воды. При более высоких конц-иях точность отсчета выше с кюветой 1 *см* (коэфф. поглощения умножают на 2). Вычисление: в пределах 19—40 γ I $c = 0{,}2988 \cdot E$ *мг*%, где $E$ — коэфф. поглощения; в пределах 1—10 γ $c$ = убывающий коэфф. $0{,}3333 - 0{,}2988 \cdot E$ *мг*%.

Ю. Вендельштейн

35677. **Об определении числа Вольфа для некоторых смол. Маркович, Пое** (Prilog ispitivanju Wolffovog broja kod nekih smola. Marković Dragan, Poje Branko), Acta pharmac. jugosl., 1955, **5**, № 4, 179—181 (сербо-хорв.; рез. англ.)

Вследствие неодинаковой надежности при анализе различных смол нельзя рекомендовать введение определения числа Вольфа в Фармакопею.

О. Магидсон

35678. **Быстрый метод определения этанола в настойках и препаратах, содержащих спирт. Фишер, Мюльбергер** (Eine Schnellbestimmung von Aethanol in Tinkturen und Spirituosen. Fischer R., Mühlberger W.), Scientia pharmac., 1956, **24**, № 1, 17—24 (нем.)

В 10 *мл* испытуемого р-ра после очистки методом осаждения (в большинстве случаев с помощью уксуснокислого свинца, щелочи или р-ра поваренной соли) и последующей фильтрации, спирт, выделяющийся по насыщении р-ра $K_2CO_3$, извлекается бензолом и определяется коэфф. преломления бензольного р-ра (в рефрактометре Jelley). По кривой устанавливают содержание этанола. Продолжительность времени определения 15—20 мин. ошибка определения 0,5—2%, в зависимости от содержания спирта. Вместо бензола можно употреблять ксилол. Данным способом было изучено 23 настойки и 8 спиртных препаратов.

Л. Михельсон

35679. **Применение гетерополимолибденового синего для определения мышьяка в лекарственных препаратах. Юй Юн-сян, Тан Тэн-хань** (應用複合鉬藍法測定藥品中的微量砷・俞永祥,湯騰漢), 化學學報, Яосюэ сюэбао, Acta pharmac. sinica, 1955, 3, № 3, 235—247 (кит.; рез. англ.)

Для определения мышьяка (I) в фармакопеях обычно предлагают методы Гутцейта, Беттендорфа и Тиле. Авторы изучили возможность применения гетерополимолибденового синего для определения I в лекарственных препаратах и получили удовлетворительные результаты. I в лактате Ca, глюконате Ca, декстрозе, сульфадиазине и т. д. определяли непосредственно без разложения органич. в-ва. Сера, содержащаяся в препаратах, под действием $H_2$ в момент образования превращается в $H_2S$; такие препараты и содержащие небольшие кол-ва I должны быть взяты для анализа в больших кол-ва и I определяется в них после разложения органич. в-ва. I в препаратах, содержащих сурьму, определялся по удалении сурьмы с помощью пирогаллола, а I в производных пиридина определялся непосредственно после окисления кислым р-ром перманганата. Определение I по методу влажной золы дает более высокий процент выхода, чем метод сухой золы.

Л. Михельсон

35680. **Ненадежность принятого в Фармакопее метода анализа таблеток тринитрата глицерина. Сток, Хинсон** (The unreliability of the official assay for tablets of glyceryl trinitrate. Stock F. G., Hinson L. W.), J. Pharmacy and Pharmacol., 1956, 8, № 2, 134—143 (англ.)

Сравнение методов анализа указанных таблеток, описанных в Фармакопеях США и Британской, показали что метод Фармакопеи США следует считать, по мнению авторов, более достоверным, чем метод Британской Фармакопеи.

Л. Михельсон

35681. **Замечания о фармакопейном методе определения ацетильного числа в присутствии пиридина. Бертюка, Менар** (Remarques sur la détermination de l'indice d'acétylation pyridinée selon la méthode du codex. Bertucat Michel, Mesnard Pierre), Bull. Soc. pharmacie Bordeaux, 1956, **95**, № 1, 25—27 (франц.)

При изучении принятого во Французской Фармакопее метода определения ацетильного числа желательно уменьшить кол-во $(CH_3CO)_2O$ в ацетилирующем реактиве от $^1/_3$ до $^1/_4$. Высказано мнение, что метод без достаточных оснований не применяется к фенолам и что определение первичных и вторичных спиртов в присутствии третичных дает ошибочный результат, так как последние не вполне индифферентны к ацетилирующему реактиву.

А. Травин

---

35682 К. **Общая фармацевтическая химия. Часть 2. Княжко** (Všeobecná farmaceutická chémia. 2. časť. Kňažko Ladislav. Bratislava, SPN, 1954, 453 str., 36.50 Kčs) (словац.)

35683 К. **Фармакология. Т. 2. Полак** (Farmakologie. 2. díl. Polák Bohuslav, Praha, SPN, 1954, 285 str., 22.30 Kčs) (чеш.)

---

35684 Д. **Исследование лиофилизированного трагаканта. Леви** (A study of lyophilized tragacanth. Levi Ralph Sigmund. Doct. diss. Univ. Florida, 1955), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 11, 2025 (англ.)

Исследованы свойства лиофилизированного траганта (ЛТ), причем особенное внимание уделено способ-

ности диспергироваться и скорости гидратации траганта. ЛТ приготовлен из траганта США и исследован по времени диспергирования (ВД) и вязкости клея (ВК); исследована устойчивость ЛТ при хранении и влияние изменения структуры на ВД и ВК. ЛТ быстрее диспергируется и дает более плотные дисперсии в воде; клеи ЛТ быстрее набухают и дают более высокую начальную вязкость, чем клеи из траганта США. ЛТ в виде шелухи обладает более коротким ВД и более высокой ВК, чем продукт с нарушенной структурой. При хранении ЛТ в течение 2 месяцев в определенных условиях наблюдалось понижение ВК и повышение ВД. Ю. Вендельштейн

---

**35685 П. Способ получения ненасыщенных алициклических производных 2-метилбутенала** (Process for the preparation of unsaturated alicyclis 2-methylbutenal compounds) [Deutsche Hoffman-Roche A.-G.]. Англ. пат. 719450, 1.12.54

Соединения общей ф-лы: $RCH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2$-$C(RR) \cdot C{=}CH \cdot CH{=}C(CH_3)CHO$, где один R—$CH_3$, а другие — $CH_3$ или H получают из $RCH \cdot CH_2 \cdot CH_2$-$CH_2 \cdot C(RR)C(OH) \cdot C{\equiv}C \cdot C(OH)(CH_3) \cdot CH_2OR^1$, где $R^1$ — алкил, путем гидрирования, дегидратации и кислотного расщепления. Исходное в-во получается по англ. пат. 719417 (РЖХим, 1957, 20817). Гидрирование проводится на Pd-катализаторе, частично инактивированном свинцом и хинолином; дегидратация осуществляется $POCl_3$ в толуоле и пиридине, либо прохождением паров над фосфатом Al выше 300°, или же нагреванием в инертном р-рителе с органич. к-той, напр., *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$. Последняя приводит к перегруппировке енольного эфира в полуацеталь и нередко к расщеплению до альдегида. В противном случае обрабатывают водно-спиртовой $H_2SO_4$. Указанные продукты являются промежуточными в синтезе витамина А и могут быть очищены извлечением р-рителем, перегонкой или хроматографированием. В примерах приведены: 2-метил-4-(2′-метилциклогексилиден)-бутеналь-2- и 2-метил-4-(2′,6′,6′-триметилциклогексилиден)-бутеналь-2. Они охарактеризованы в виде 2,4-динитрофенилгидразонов. О. Магидсон

**35686 П. Комплексное соединение холина, его получение и применение** (Composé complexe de choline, sa préparation et ses applications) [Soc. Francaise de Recherches Biochimiques H. Besson et Cie] Франц. пат. 1092965, 28.04.55 Prod. pharmac, 1955, **10**, № 10, 631 (франц.)

Ионы Zn и тиоцианида (в небольшом избытке) вводят в нейтр. р-р холинфосфата Zn для осаждения указанного комплексного соединения. Ю. Вендельштейн

**35687 П. Способ получения четвертичных азапентандиаминов** (Fremgangsmåde til fremstilling af kvaternaere azapentandiaminer) [Ciba A.-G.]. Датск. пат. 79373, 13.60.55 (дат.)

Патентуются соединения ф-лы $AR^1R^2R^6N(CH_2)_2$-$B(CH_2)_2NR^3R^4R^7A$ (I); где B представляет группу $NR^5$ или $NR^5R^8$; $R^1, R^2.., R^8$ представляют алкильные или алкенильные группы с 1—3 атомами C, A — анион (галоид, или остаток алкилсерной к-ты. 34,7 ч. N,N,N′,N′-3-пентаметил-3-азапентан-1,5-диамина растворяют в 150 объемн. ч. абс. спирта. В р-р понемногу прибавляют при перемешивании 71,0 ч. $CH_3J$ в 50 объемн. ч. абс. сп. Путем охлаждения водой т-ра реакционной смеси все время поддерживается на уровне 40°. По окончании прибавления реакционная смесь перемешивается в течение 4 час. при 90°. Выделившиеся в большом кол-ве кристаллы отсасывают, промывают спиртом, затем для перекристаллизации растворяют в спирте с небольшим кол-вом воды и осаждают абс. спиртом. Таким способом получается N,N,N,N′,N′,N′-3-гептаметил-3-азапентан-1,5-диаммонийдийодид, имеющий ф-лу $[(CH_3)N(CH_2)_2N(CH_3)(CH_2)_2N(CH_3)_3]J^2$ с т. пл. 227—229°. В результате обработки этого соединения эквивалентным кол-вом гидрата окиси серебра получается N,N,N,N′,N′,N′-3-гептаметил-3-азапентан-1,5-диаммонийгидроксид. Получены также N,N,N′,N′-3-пентаметил-N,N′-диэтил-3-азапентан-1,5-диаммонийдибромид, т. пл. 213—215°; 3-метил-N,N,N,N′,N′,N′-3-гептаэтил-3-азонийпентан-1,5-диаммонийтрибромид; N,N,N,N′,N′,N′-3,3-октаметил-3-азонийпентан-1,5-диаммонийтрийодид, т. пл. 168—170°; N,N,N,N′N′,N′-3-гептаметил-3-азапентан-1,5-диаммонийдиметосульфат, т. пл. 85—87°; N,N,N′,N′-3-пентаметил-N,N′-диаллил-3-азапентан-1,5-диаммонийдибромид, т. пл. 176—179°; N,N,N,N′,N′,N′-гексаэтил-3-азапентан-1,5-диаммоний-дибромид, т. пл. 194°; N,N,N′,N′-3-пентаметил-N,N′-диэтил-3-азапентан-1,5-диаммонийдихлорид, т. пл. 236°; N,N,N,N′,N′,N′-3-гептаметил-3-азаментан-1,5-диаммонийдибромид, т. пл. 233—235°. Перечисленные в-ва регулируют действие нервной системы. М. Нагорский

**35688 П. N-Аралкил-N-гидрокарбилоксиалкилгалоидированные алканамиды и их получение. Серри** (N-aralkyl-n-hydrocarbyloxyalkylhalogenated-alkanamides and their preparation. Surrey Alexander R.) [Sterling Drug Inc.]. Пат. США 2732403, 24.01.56

Указанные алканамиды общей ф-лы R′—X—N(R″)—YOR (R — остаток углеводорода с 1—8 атомами C; R′ — фенил, нафтил, дифенилил, фурил, пиридил, тиенил, незамещ. или замещ. 1—3 заместителями: галоид, низший алкоксил, низший алкил, низший алкилсульфонил, низшая алкилмеркапто-, нитро- или ди-(низший алкил)-аминогруппа; R″ — низший галоидированный насыщ. алифатич. ацил; X — низший алкилен с 1—4 атомами C; У — низший алкилен с 2—6 атомами C, свободные валентности которого находятся у различных атомов C) получают р-цией вторичных аминов общей ф-лы R′—X—NH—YOR с галоидангидридом или ангидридом насыщ. галоидированной алифатич. к-ты. Патентуются, в частности, соединения общих ф-л: R′—$CH_2$—N($COCHZ_2$)—YOR, $Z_2C_6H_3$—$CH_2$—N($COCHCl_2$)—$CH_2CH_2OR$, R′$CH_2$—N($COCHZ_2$)—YOR, $WC_6H_4$—$CH_2$—N($COCHCl_2$)—$CH_2CH_2OR$ (Z — галоид; W — низший алкоксил с 1—8 атомами C), а также следующие индивидуальные соединения: N-(3,4-дихлорбензил)-N-(2-этоксиэтил)-, N-(2,4-дихлорбензил)-N-(2-этоксиэтил)-, N-(4-*н*-бутоксибензил)-N-(2-этоксиэтил)-, N-(4-изопропилбензил)-N-(2-метоксиэтил)- и N(3,4-дихлорбензил)-N-(2-*н*-бутоксиэтил)-дихлорацетамиды, а также их получение р-цией соответствующих аминов с дихлорацетилхлоридом (I). Смесь 57 *г* 2,4-дихробензиламина и 17,6 *г* 2-этоксиэтилхлорида при размешивании нагревают 7 час. при 140—150°, охлаждают, прибавляют 150 *мл* эфира и отфильтровывают 32 *г* хлоргидрата 2,4-дихлорбензиламина; удалением р-рителя из эфирного фильтрата и перегонкой выделяют 21 *г* N-(2-этоксиэтил)-2,4-дихлорбензиламина, т. кип. 100—104°/0,05 *мм*, $n^{25}D$ 1,5208; хлоргидрат его, т. пл. 100—102°. Аналогично получены следующие аминоэфиры общей ф-лы $QC_6H_5CH2$—NH—$CH_2CH_2OR$, замещ. в бензольном ядре (Q — заместитель; приведены заместители и их положение в бензольном ядре, R, т-ра кипения в °C/*мм*, $n^{25}D$): 3,4-$Cl_2$, $C_2H_5$, 119—125°/0,5 *мм*, 1,5230 (хлоргидрат, т. пл. 183—185°); 4-$OC_4H_9$-*н*, $C_2H_5$, 118—122/0,02, 1,5015 (хлоргидрат, т. пл. 158—160°); 4-$OC_4H_9$-*н*, $C_6H_5$, 170—178/0,02, 1,5461; 2,4-$Cl_2$, *н*-$C_4H_9$, 135—140/0,4, 1,5147; 2,4-$Cl_2$, $CH_3$, 100—105/0,4, 1,5302; 4-$OC_4H_9$-*н*, $CH_3$, 134—137/0,6, 1,5005; H, $C_2H_5$, 75/0,4, 1,4985; 4-$CH(CH_3)_2$, $CH_3$, 142—144/11, 1,4995; 3,4-$O_2CH_2$, $CH_3$, 125—126/0,7, 1,5315; 3,4-$Cl_2$, *н*-$C_4H_9$, 144—148/0,4, 1,5150 (хлоргидрат, т. пл. 155—157°). 10 *г*

I при 0—5° при размешивании приливают к 16 *г* N-(2-этоксиэтил)-2,4-дихлорбензиламина в 150 *мл* дихлорэтана и 70 *мл* 1н. NaOH, постепенно нагревают до 20° и размешивают 3 часа при 20°, дихлорэтановый слой отделяют, промывают 1н. HCl, 10%-ным р-ром соды и водой и перегонкой в вакууме при 134—137°/0,01 *мм* выделяют N-(2,4-дихлорбензил)-N-(2-этоксиэтил)-дихлорацетамид, т. пл. 72,6—74° (испр., из *н*-гексана). 27 *г* хлоргидрата N-(2-метоксиэтил)-4-изопропилбензиламина и 22 *г* I в 200 *мл* $C_6H_6$ кипятят 3 часа при перемешивании до прекращения выделения HCl-газа, прибавляют немного $CH_3OH$, отгоняют р-ритель и двойной кристаллизацией остатка из изопропилового спирта выделяют N-(4-изопропилбензил)-N-(2-метоксиэтил)-дихлорацетамид, т. пл. 73,7—78,5° (испр.). Аналогично получают следующие N-аралкил-N-гидрокарбилоксиалкил-галоидированные алканамиды общей ф-лы $Q—C_6H_4—CH_2—N(R'')\ CH_2CH_2OR$ (Q—заместитель; приведены заместители и их положение в бензольном ядре, R,R″ и исправленные т-ры плавления или кипения в °С/*мм*): 3,4-$O_2CH_2$, $CH_3$, $CHCl_2$, 197—200/0,04; 2,4-$Cl_2$, $CH_3$, $CCl_3$, 48,0—49,6; 4-$OC_4H_9$-*н*, $C_2H_5$, $CHCl_2$, 70,3—71,8; 4-$OC_4H_9$-*н*, $C_6H_5$, $CHCl_2$, 79,8—84,4; H, $C_2H_5$, $CHCl_2$, 69,7—73,0; 3,4-$O_2CH_2$, $CH_3$, $CHCl_2$, 197—200/0,04; 2,4-$Cl_2$, $CH_3$, $CCl_3$, 145—148/0,4; 2,4-$Cl_2$, $CH_3$, $CH_2Cl$, 131—134/0,02. Аналогично получены также N-(3-*н*-бутоксипропил)-N-(4-*н*-бутоксибензил)-дихлорацетамид, т. кип. 188—189°/0,01 *мм* и N-(3-метоксипропил)-N-(4-*н*-бутоксибензил)-дихлорацетамид, т. икп. 188—189°/0,01 *мм* 19,5 *г* 3,4-дихлорбензилхлорида приливают по каплям при размешивании к 30,9 *г* 3-этоксипропиламина, причем т-ра поднимается до ⩽95°, размешивают еще 2 часа и оставляют стоять 16 час., подщелачивают 35%-ным р-ром NaOH и извлекают дихлорэтаном, из экстракта удаляют р-ритель, остаток растворяют в эфире, фильтруют и прибавлением к эфирному фильтрату спирт. HCl выделяют 16 *г* хлоргидрата N-(3-этоксипропил)-N-(3,4-дихлорбензил)-амина, т. пл. 217,1—219,2° (испр., из сп.). Аналогично получены следующие N-(3-алкоксипропил)-бензиламины общей ф-лы $Q—C_6H_4—NH—CH_2CH_2CH_2OR$ и их хлоргидраты (приведены заместители и их положение в бензольном ядре, R, т-ры кипения в °С/*мм*, $n^{25}D$ и исправленные т-ры плавления их хлоргидратов в °С): 2,4-$Cl_2$ $CH_3$, 132—134/0,5, 1,5312, 128,5—130,0; 2,4-$Cl_2$, $C_2H_5$, 132—134/0,5, 1,5203, 127,8—133,8; 2,4-$Cl_2$, $CH(CH_3)_2$, 140—142/0,3, 1,5170, 141,6—142,2; 2,4-$Cl_2$, *н*-$C_4H_9$, 146—148/0,3, 1,5100, 115,2—117,6; 3,4-$Cl_2$, $CH(CH_3)_2$, 134—137/0,2, 1,5178, 208,0—209,2; 3,4-$Cl_2$, *н*-$C_4H_9$, 162—165/0,7, 1,5152, 184,4—185,8; 4-$NO_2$, $CH_3$, —, —, 188—190 (неиспр.). 6,3 *г* I при 0—5° приливают по каплям при размешивании к 12 *г* хлоргидрата N-(3-этоксипропил)-N-(3,4-дихлорбензил)-амина в 120 *мл* дихлорэтана и 88 *мл* 1 н. NaOH, дают смеси нагреться до 20° и размешивают еще 2—3 часа, дихлорэтановый слой отделяют и промывают последовательно 1 н. HCl, 10%-ным водн. р-ром соды и водой, отгоняют р-ритель и обрабатывают остаток *н*-гексаном до затвердевания, кристаллизацией остатка из смеси $C_6H_6$ и *н*-пентана, дважды из *н*-гексана и водн. изопропилового спирта и сушкой при 50°/20 *мм* выделяют N-3-этоксипропил)-N-(3,4-дихлорбензил)-дихлорацетамид, т. пл. 60,1—61,8°( испр.). Аналогично получают следующие N-(3-алкоксипропил)-N-бензилгалоидированные ацетамиды общей ф-лы $Q—C_6H_4—N(R'')—CH_2CH_2CH_2OR$ (приведены заместители и их положение в бензольном ядре, R,R″, и т-ры кипения в °С/*мм*): 2,4-$Cl_2$, $CH_3$, $COCHCl_2$, 159—162/0,01; 2,4-$Cl_2$, $C_2H_5$, $COCHCl_2$, 162—164/0,01; 2,4-$Cl_2$, $CH(CH_3)_2$, $COCHCl_2$, 170—172/0,02; 2,4-$Cl_2$, *н*-$C_4H_9$, $COCHCl_2$, 174—176/0,05; 3,4-$Cl_2$, $CH_3$, $COCHCl_2$, т. пл. 98,0—103,0° (испр.); 3,4-$Cl_2$, $CH(CH_3)_2$, $COCHCl_2$, 178—180/0,03; 3,4-$Cl_2$, *н*-$C_4H_9$, $COCHCl_2$, 185—188/0,01; 4-$NO_2$, $CH_3$, $COCHCl_2$, т. пл. 93,2—95,7° (испр.); 2,4-$Cl_2$, $CH_3$, $COCCl_3$, т. пл. 47,8—49,4° (испр.). 17,9 *г* 4-*н*-бутоксибензальдегида прибавляют к 13,2 *г* 3-*н*-бутоксипропиламина (выделяется тепло), полученный анил без выделения гидрируют в абс. спирте в присутствии $PdCl_2$ при 20°, по окончании удаляют катализатор и р-ритель, остаток растворяют в этилацетате и прибавлением спирт. HCl выделяют хлоргидрат N-(3-*н*-бутоксипропил)-N-(4-*н*-бутоксибензил)-амин, т. пл. 175—176° (из сп. + эф.). Аналогично получают хлоргидрат N-(3-метоксипропил)-N-(4-*н*-бутоксибензил)-амина, т. пл. 164—165° 31,3 *г* 2-феноксиэтилхлорида и 70,5 *г* 3,4-дихлорбензиламина нагревают 7 час. при размешивании при 140—150°, по охлаждении обрабатывают эфиром, отфильтровывают 38 *г* хлоргидрата 3,4-дихлорбензиламина и перегонкой эфирного фильтрата выделяют N-(2-феноксиэтил)-N-(3,4-дихлорбензил)-амин, т. кип. 150—156°/0,02 *мм*, $n^{25}D$ 1,5755; т. пл. его хлоргидрата 201—202°. К смеси р-ра 26 *г* N-(2-феноксиэтил)-N-3,4-дихлорбензил)-амина в 150 *мл* дихлорэтана и 97 *мл* 1н. NaOH при размешивании по каплям приливают при 0—5° 13,9 *г* I, смеси дают нагреться до 20°, размешивают еще 3 часа, дихлорэтановый слой отделяют, промывают последовательно 1 н. HCl, 10%-ным р-ром соды и водой, отгоняют р-ритель и кристаллизацией полутвердого остатка из изопропилового спирта выделяют N-(3,4-дихлорбензил)-N-(2-феноксиэтил)-дихлорацетамид, т. пл. 129,7—132,2° (испр.). Получаемые N-аралкил-N- гидрокарбилоксиалкил-галоидированные алканамиды обладают заметными химиотерапевтич. свойствами, в частности активностью против амебных инфекций, напр., *Endamoeba criceti*. В. Уфимцев

**35689 П. Получение кетонтиосемикарбазонов. Мияке** (ケトンチオセミカルバゾン類の製造法 · 宮武一夫) [第一製薬株式會社, Дай ити сэйяку кабусики кайся]. Япон. пат. 2773, 25.04.55

Кетонтиосемикарбазоны (I) получают действием р-ров роданистого натрия, калия и других щел. металлов в лед. $CH_3COOH$ на кетазины общей ф-лы $R'R''C=N—N=CR'R''$. Способ дает возможность получать различные соединения для синтеза антитуберкулезных средств без применения тиосемикарбазида. Образование I происходит под действием роданистого водорода на кетазины, причем промежуточно образуется меркаптобистриазол, легко распадающийся при нагревании на I, HCNS и кетон. Способ применим не во всех случаях и р-ция зависит от значений R′, I и R″, напр. когда R′R″ = H, помежуточный меркаптобистриазол является устойчивым и образования I не происходит. В р-цию легко вступают кетазины, полученные из ацетофенона и его производных с метилметокси и ацетиламиногруппами в бензольном кольце; р-ция не идет с 4-нитроацетофенонкетазином и дифенилкетазином. 2 ч. ацетофенонкетазина растворяют в 20 ч. лед. $CH_3COOH$, добавляют 2 ч. NaCNS, нагревают 2 часа на водяной бане, отгоняют $CH_3COOH$ в вакууме, после добавления воды получают 1,3 ч. ацетофенонтиосемикарбазона, выход 80%, т. пл. 113—114° (из бензола). 1,4 ч. 4-ацетиламиноацетофенонкетазина растворяют в 42 ч. лед. $CH_3COOH$, добавляют 0,8 ч. NaCNS, нагревают 30 мин., получают 0,95 ч. 4-ацетиламиноацетофенонтиосемикарбазона с т. пл. 224° (разл.) (из сп.). В аналогичных условиях получают 4-метилацетофенонтиосемикарбазон с. т. пл. 161° и 4-метоксипропилофенонтиосемикарбазон с т. пл. 123—124°. Растворяют 1,12 ч. диметилкетазина в 11,2 ч. $CH_3COOH$, добавляют 1,7 ч. NaCNS, нагревают 1 час, получают 1,05 ч. ацетонтиосемикарбазона т. пл. 177—178°. Из дипропилкетазина получают дипропилкетотиосемикарбазон, т. пл. 78°, с выходом 75%.

В. Каратаев

**35690 П. Диастереоизомерные замещенные пропаны и способы их получения. Жакоб, Робер** (Diastereoisomeric substituted propanes and processes for their

preparation. Jacob Robert Michel, Robert Jacques Georges) [Parke, Davis & Co.]. Пат. США 2727072, 13.12.55

*Трео*-формы 2-дихлорацетамид-1-*n*-нитрофенил-1,3-дихлорпропана получают нагреванием 2-дихлорметил-4-*n*-нитрофенилоксиметил-$\Delta^2$-оксазолина с хлорсодержающим соединением, напр. с тионилхлоридом и HCl до т-ры не ниже т-ры кипения тионилхлорида, в безводн. условиях. Ю. Вендельштейн

**35691 П. Способ получения соединений ряда полигидронафталина. Сарет т** (Verfahren zur Herstellung von Polyhydronaphthalynverbindungen. Sarett Lewis Hastings.) [Merck & Co., Inc.] Пат. ФРГ 927268, 2.05.55

5-Метил-6-кето-пергидронафталиндиол-1,4 (исходное в-во для синтеза стероидных гормонов) получают гидрированием 5-метил-6-алкокси-1,4,4а, 5,8,8а-гексагидронафталиндиона-1,4 в инертном р-рителе ($C_6H_6$, эфир, диоксан) в присутствии катализатора ($PtO_2$, Pd или предпочтительно, скелетного Ni) до поглощения ~1 моля $H_2$, восстановлением полученного 5-метил-6-алкокси 1,2,3,4,4а,5,8,8а-октагидронафталиндиона-1,4 в соответствующий диол-1,4 (для чего р-р октагидронафталиндиона в органич. р-рителе (эфир, диоксан, тетрагидрофуран) обрабатывают р-ром $LiAlH_4$ в том же р-рителе, перемешивают суспензию ~30 мин. при ~20°, разбавляют водой для разложения избытка $LiAlH_4$, экстрагируют эфиром, $C_6H_6$ или диоксаном, экстракт высушивают и выпаривают досуха) и переводят 5-метил-6-алкоксиоктагидронафталиндиол-1,4 в 5-метил-6-кетопергидронафталиндиол-1,4 (т. пл. 194—196°) гидролизом разб. к-той, напр. водн. $CH_3COOH$, в течение 10 мин. при ~20° с последующим упариванием водн. р-ра в вакууме. Так, смесь 2,7 *г* 5-метил-6-этокси-1,4,4а,5,8,8а-гексагидронафталиндиона-1,4 и 9 *г* скелетного Ni в 200 *мл* $C_6H_6$ обрабатывают $H_2$ до поглощения 1 моля $H_2$. Отделяют катализатор, упаривают р-р и сушат выпавшие кристаллы, получают 5-метил-6-этокси- 1,2,3,4,4а,5,8,8а- октагидронафталиндион- 1,4, т. пл. 118—122°. Для получения исходного диона р-р 5 молей β-этоксипропионового альдегида в 500 *мл* эфира вводят в течение 1,5 часа при перемешивании в р-р $C_2H_5MgBr$ (из 6,5 моля Mg и 6,55 моля $C_2H_5Br$), спустя 15 час. смесь разбавляют при 0° и энергичном перемешивании 1070 *мл* насыщ. водн. р-ром хлористого алюминия, из фильтрата отгоняют р-ритель и остаток перегоняют в вакууме; при 55°/0,1 *мм* перегоняется практически чистый 1-этокси-3-оксипентан. В 4,4 моля последнего при энергичном перемешивании вводят в течение 5 час. (при постоянной т-ре смеси ~10°) охлажд. р-р 8,1 моля конц. $H_2SO_4$, 220 *мл* воды и 2 молей $Na_2Cr_2O_7$ в 400 *мл* воды одновременно с 1500 *мл* $C_6H_6$ (для сохранения реакционной смеси в жидком состоянии), после чего разбавляют водой для перевода Cr-солей в р-р, взбалтывают, отделяют водн. слой, бензольный слой трижды промывают водой (по 100 *мл*), один раз 100 *мл* водн. р-ра слабого основания и наконец 100 *мл* воды и высушивают над безводн. $CaSO_4$. Водн. слой вместе с первыми тремя промывными водами дважды экстрагируют петр. эфиром, экстракты дважды промывают водой и после сушки присоединяют к бензольному экстракту. После отгонки р-рителя в вакууме и дробной перегонки остатка получают практически чистый 1-этоксипентанон-3, т. кип. 45°/0,3 *мм*. К р-ру 3,6 моля этоксипентанона и 4,1 моля этилортоформиата в 11 молях абс. $C_2H_5OH$ добавляют 3 *мл* 1 н. HCl в $C_2H_5OH$ (катализатор), смесь выдерживают при ~20° 40 час., в течение которых в несколько приемов к смеси добавляют дополнительно небольшими дозами 24 *мл* спирт. HCl; отгоняют в вакууме непрореагировавшие $C_2H_5OH$ и ортоформиат, а остаток подвергают в вакууме дробной перегонке; получают практически чистый 1,3,3-триэтоксипентан, т. кип. 69°/1,4 *мм*. 0,92 моля триэтоксипентана по каплям вводят в течение 8 час. в нагретую до 160° перегонную колбу, содержащую 0,1 *г* плавленого $KHSO_4$, через 1 час в колбу дополнительно вводят 0,1 *г* $KHSO_4$. Пары конденсируют и дистиллат собирают под водн. р-ром $KHCO_3$. После взбалтывания дистиллата со 100 *мл* эфира, промывки эфирного слоя, обработки его безводн. $CaCO_3$, отгонки эфира и дробной перегонки остатка получают практически чистый 3-этоксипентадиен-1,3, т. кип. 56°/52 *мм*. Смесь 7 *г* полученного диена с 4,3 *г* бензохинона взбалтывают в закрытой колбе до нагрева смеси и перевода хинона в р-р, после чего смесь выдерживают 20 час. при ~20°, выпавшие после охлаждения р-ра кристаллы промывают холодным петр. эфиром, после сушки отгоняют в вакууме непрореагировавший бензохинон и остаток перекристаллизовывают из $CH_3OH$; получено 6,9 *г* практически чистого 5-метил-6-этокси-1,4,4а, 5,8,8а-гексагидронафталиндиона-1,4, т. кип. 60—70°. Р-р 4,8 *г* 5-метил-6-этокси-1,2,3,4,4а,5,8,8а-октагидронафталиндиона-1,4 в 50 *мл* безводн. тетрагидрофурана обрабатывают р-ром 2,5 *г* $LiAlH_4$ в 100 *мл* безводн. тетрагидрофурана, перемешивают суспензию в течение 30 мин., выдерживают в течение 20 час. при ~20°, экстрагируют $C_6H_5$ в сосуде, содержащем 1 *мл* воды, упаривают высушенный бензольный экстракт и получают 5-метил-6-этокси-1,2,3,4,4а,5,8,8а-октагидронафталиндиол-1,4, т. кип. 118—122° (из эф.). Перемешиванием суспензии 3,8 *г* полученного диола в 10 *мл* воды и 0,3 *мл* $CH_3COOH$ в течение 10 мин. получают, после отгонки избыточной воды в вакууме, 5-метил-6-кетопергидронафталиндиол-1,4, т. кип. 194—196°. Я. Кантор

**35692 П. Способ получения α-замещенных β-оксипропионовых кислот. Блик** (Verfahren zur Herstellung von α-substituierten β-Oxypropionsäuren. Blicke Frederick Franklin) [Sterling Drug Inc.]. Пат. ФРГ 923426, 14.02.55

Указанные к-ты общей ф-лы $OHCH_2C(RR')COOH$ (R — арил с 1—2 кольцами и с менее чем 15 атомами C, тиенил или замещенный низкомолекулярным алкилом тиенил; R' — H, низкомолекулярный алкил, алкоксил, тиенил, арил, который может иметь заместитель OH, или низкомолекулярный алкил и содержит 1—2 кольца менее чем с 15 атомами C) получают р-цией магнийорганич. соединения из RR'CHCOOM (M — H, катион), Mg, и низкомолекулярного галоидного алкила с последующей обработкой полученного XMgCRR'COOM (X — галоид) формальдегидом. К 12,2 Mg-стружек, покрытых эфиром, прибавляют ~1 *мл* $C_2H_5Br$ и после того, как наступит р-ция, вносят последовательно 200 *мл* эфира, 39,5 *г* тонкоизмельченного высушенного при 130° $C_6H_5CH_2COONa$ и 150 *мл* эфира. При размешивании прикапывают 39,3 *г* изопропилхлорида, растворенного в 125 *мл* эфира с такой скоростью, чтобы жидкость равномерно кипела. Через 2,5 часа охлаждают до 0° и пропускают в течение 3 час. над поверхностью жидкости при 10° газообразный $CH_2O$, образуемый нагреванием при 180—200° 60 *г* высушенного над $P_2O_5$ параформальдегида. Массу при охлаждении медленно разлагают водой, подкисляют и извлекают эфиром Получают 27,1 *г* (65,5%) троповой к-ты, которая после кристаллизации из бензола дает 24 *г* (59,5%), т. пл. 116—117°. Троповая к-та получается также из Ca-соли и, особенно хорошо (71%), из $NH_4$-соли. Из 41 *г* 2-тиенилацетата Na приготовляют по вышеописанному Mg-соединение и к нему прибавляют 45 *г* параформальдегида. Получают 29,5 *г* (68,5%) α-(2-тиенил)-β-оксипропионовой к-ты, т. пл. 95—96° (из бзл.). Аналогично получается α-(*n*-ксенил)-β-оксипропионовая к-та (77,6%), т. пл. 207—209° (из изопропанола); α-α-дифенил-β-оксипропионовая к-та (90,5%), т. пл. 158—159° (из изопропанола); α-фенил-α-бензил-β-оксипропионо-

вая к-та (22%), т. пл. 188—189° (из толуола); α-фенил-α-фенокси-β-оксипропионовая к-та (26,3%), т. пл. 160—161° (из изопропанола). Указанные соединения применяются в качестве промежуточных продуктов при синтезе лекарственных в-в, в частности атропина.

О. Магидсон

**35693 П. Способ получения эфиров алкил- или алкоксиалкиламинобензойной кислоты. Эрхарт, Штейн, Тер** (Verfahren zur Herstellung von Alkyl- bzw. Alkoxalkylaminobenzoesäureestern. Ehrhart Gustav, Stein Leonhard, Ther Leopld) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormal Meister Lucms & Brüning]. Пат. ФРГ 935130, 10.11.55

По пат. ФРГ 930329 (см. РЖХим, 1957, 5891) получение эфиров алкил- или алкоксиалкиламинобензойной к-ты, обладающих сильным местно- и поверхностноанестезирующим и нераздражающим действием, ведут конденсацией 1-амино-2,3-пропандиолов общей ф-лы $HOCH_2CH(OH)CH_2NR^1R_2$ (**I**), где $R^1$ и $R^2$ — H, алкил, алкоксиалкил или аралкил или азотистое гетероциклич. кольцо, с эфирами аминобензойной к-ты общей ф-лы $R^3R^4N - C_6H_4R^5$ (**II**), где $R^3$ — H, алкил или алкоксиалкил, $R^4$ — алкил или алкоксиалкил и $R^5$ — карбоксил, этерифицированный карбоксил или галоидангидрид карбоновой к-ты, в присутствии алкоголята металла, или конденсацией с соответствующими производными *n*-нитробензойной к-ты, последующим восстановлением, р-цией обмена полученного продукта восстановления с 1 молем алкилирующего или алкосиалкилирующего в-ва и одновременным восстановлением и отщеплением содержащегося в алифатич. аминогруппе бензильного остатка. По пат. 935130 новые производные с таким же терапевтич. действием получают конденсацией в-в ф-лы **I**, где R′ — H, алкил, алкоксиалкил или аралкил, а $R^2$ — циклоалкил, с в-вами общей ф-лы $R^3R^4NC_6H_4R^5$ ($R^3$ и $R^4$ имеют значения ф-лы **II**, а $R^5$ — карбоновая к-та, ее эфир или галоидангидрид), в присутствии алкоголята металла, или конденсацией с соответствующими производными нитробензойной к-ты и т. д., как описано выше. 40 *г* этилового эфира *n*-бутиламинобензойной к-ты и 40 *г* 1-циклогексилбензиламинопропандиола-(2,3) нагревают при 120° в течение 2 час. с 5 *мл* 5%-ного р-ра метилата Na. Продукт р-ции обрабатывают уксусным эфиром и разб. уксусной к-той и взбалтывают с разб. HCl, р-р подщелачивают $K_2CO_3$ и взбалтывают с уксусным эфиром, после отгонки последнего остаток нейтрализуют спиртовым р-ром HCl и гидрируют в метаноле в присутствии Pd, отгоняют метанол и получают хлоргидрат циклогексиламино-β-оксипропилового эфира *n*-бутиламинобензойной к-ты, т. пл. 127—139°.

Ю. Вендельштейн

**35694 П. Получение имида и N-метилпроизводного имида αα-циклопентаметиленянтарной кислоты. Накамура Аимия** (α·α—チクロペンタメチレン琥珀酸イミド及Nメチル誘導體の製法・中村政一，相宮満夫) [大日本製薬株式會社, Дайнихон Сэйяку Кабусики Кайся. Япон. пат. 7574, 19.10.55

Имид αα-циклопентаметиленянтарной к-ты ф-лы (**I**): и его N-метилпроизводное (**II**), могущие найти применение, как лекарственные препараты против проказы и как антисудорожные и антиэпилептич. средства, получают действием водн. р-ров $NH_3$ или $CH_3NH_2$ на αα-циклопентаметиленянтарную к-ту (**III**) с последующим удалением воды и нагреванием до 120—130°. Исходную **III** получают действием водн. р-ра KCN на эфирно-спиртовой р-р циклогексилиденциануксусной к-ты при повышенной т-ре, причем происходит отщепление спирта и образование 1-циан-циклогексил-1-ацетонитрила, омылением которого получают **III**. 100 *г* **III** (т. пл. 132°) растворяют в 75 *г* 25%-ного водн. р-ра $NH_3$, отгоняют воду в вакууме, затем продолжают нагревание при 120—130° в слабом токе $NH_3$ в течение 3 час. После охлаждения получают 95 *г* **I** с т. пл. 147° (из метанола). **I** растворим в органич. р-рителях и горячей воде, нерастворим в разб. к-тах и щелочах. 100 *г* **III** растворяют в 52 *г* 34%-ного водн. р-ра $CH_3NH_2$, отгоняют воду в вакууме, твердый остаток продолжают нагревать при 120—130° в течение 2 час.; после охлаждения получают 80 *г* **II** с т. пл. 79° (из метанола).

В. Каратаев

**35695 П. Способ получения производных тиобарбитуровой кислоты. Хенекка, Зимон, Вирт** (Verfahren zur Herstellung von Thiobarbitursäurederivaten. Henecka Hans, Simon Walter, Wirth Wolfgang) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 931283, 4.08.55

Предложен способ получения производных 5-5-дикротилтиобарбитуровой к-ты, отличающихся от известных производных 5,5-дизамещенных тиобарбитуровых к-т более кратковременным наркотич. действием, что делает их пригодными для применения в амбулаторной практике, особенно вследствие отсутствия явлений возбуждения и беспокойства у больных по мере ослабления действия наркотика. Способ состоит в конденсации дикротилмалоновых или дикротилциануксусных эфиров известным образом с соответствующими соединениями в присутствии агента замыкания тиобарбитурового кольца, в частности в конденсации дикротилмалоновых эфиров с тиомочевиной в присутствии Na-алкоголята ($CH_3ONa$) или конденсации дикротилциануксусных эфиров в присутствии Na-алкоголята с тиомочевиной в 4-имино-5,5-дикротилтиобарбитуровую к-ту с последующим гидролизом последней к-той. Можно также исходить из соответствующих производных 5,5-дикротилбарбитуровой к-ты, которые, нагреванием с $P_2S_5$ или другим выделяющим S агентом в среде инертного р-рителя с более высокой т-рой кипения переводят в производные 5,5-дикротилтиобарбитуровой к-ты. Смесь 268 *г* диэтилового эфира дикротилмалоновой к-ты и 91 *г* тиомочевины обрабатывают по каплям при 70—80° и перемешивании р-ром 27,6 *г* Na в 400 *мл* $CH_3OH$, дополнительно перемешивают при этой т-ре 5 час., после чего смесь охлаждают, разбавляют 200 *г* измельченного льда, подкисляют HCl, экстрагируют эфиром, экстракт промывают водн. $NaHCO_3$ и водой, высушивают и упаривают. После нескольких обработок бензолом с выпариванием последнего остаток перекристаллизовывают из равного кол-ва бензола, кристаллы промывают лигроином и петр. эфиром и высушивают при 50—60°; выход 5,5-дикротилтиобарбитуровой к-ты 124 *г*, т. пл. 104°. Из упаренного маточного р-ра выделяют дополнительно 16 *г* к-ты. Полученная к-та представляет смесь *цис-транс*-изомеров, так как путем многократных перекристаллизаций выделяют продукт с т. пл. 114°, по своему действию не отличающийся от продукта с т. пл. 104°. Исходный эфир получают обработкой по каплям смеси 160 *г* диэтилового эфира малоновой к-ты и 297 *г* бромистого кротила при ~20° и перемешивании с р-ром 45 *г* Na в 1 *л* спирта и дополнительным перемешиванием до нейтр. р-ции, после чего смесь выливают в воду, экстрагируют эфиром, высушивают, отгоняют эфир и перегоняют продукт р-ции в вакууме; выход 192 *г*, т. кип. 136—138°/9 *мм*. Описано также получение 5-5-дикротилтиобарбитуровой к-ты из метилового эфира дикротилциануксусной и из дикротилбарбитуровой к-ты.

Я. Кантор

**35696 П. Способ (получения и) разделения никотиновой и изоникотиновой кислот. Гебауэр** (Verfahren zur Trennung von Nicotinsäure und Isonicotinsäure. Gebauer Rudolf). Пат. ГДР 9492, 31.03.05

Разделение основано на выделении изоникотиновой к-ты при pH 2,8—3,1, а никотиновой при pH 4—4,5 из р-ров их солей. Так, 10 *кг* смеси β- и γ-пиколинов растворяют в 45 *л* воды, нагревают до 60—70° и прибавляют маленькими порциями за 5 час. 38 *кг* $KMnO_4$, поддерживая 70—80°. По обесцвечивании охлаждают, отфильтровывают $MnO_2$, промывают и к фильтрату при сильном перемешивании прибавляют HCl-к-ту до pH $\leqslant$ 2.8. Перемешивают еще некоторое время и отделяют изоникотиновую к-ту. Получают 3,2 *кг* сухой чистой изоникотиновой к-ты. Из кислого фильтрата прибавлением р-ра NaOH до pH 4,3 при охлаждении и перемешивании выделяют 3,6 *кг* никотиновой к-ты. Общий выход к-т 51,5%. О. Магидсон

**35697 П. Способ получения гидразида *п*-сульфамидобензойной кислоты. Такэда, Маэдзима** (P—スルフオンアマイド安息香酸ヒドラジドの製造方法· 武田德晴, 前島世志子) [東京大學傳染病研究所長, Токё дайгаку дэнсэбё кэнкюсётё. Япон. пат. 7226. 4.11.54

Реакцией этилового эфира **I** (**I** — *п*-сульфамидобензойная к-та) при кипячении с $NH_2NH_2 \cdot H_2O$ и последующем охлаждении получают гидразид **I**. К 230 *г* свежеполученного этилового эфира **I** при размешивании понемногу прибавляют ~100 *г* $NH_2NH_2 \cdot H_2O$ и кипятят 1 час, по охлаждении выделяют гидразид **I**, выход 80%; пластинки, т. пл. 232° (из разб. сп., разл.). При р-ции гидразида **I** с $C_6H_5CHO$ в 50%-ном спирте получают его бензальдегидразон, иглы, т. пл. 298° (разл.). В. Уфимцев

**35698 П. Способ получения N-окиси гидразида изоникотиновой кислоты. Фудзии, Сигэмацу** (イニコチン酸ヒドラチット—N—オキシドの製造法· 藤井輝一, 重松邏) [田邊製薬株式會社, Танабэ сэйяку кабусики кайся]. Япон. пат. 1885, 22.03.55

N-окись гидразида **I** (**I** — изоникотиновая к-та) получают р-цией N-оксией эфиров **I** с $NH_2NH_2 \cdot H_2O$. 50 ч. N-окиси γ-пиколина растворяют в 50 ч. воды и окислением 160 ч. $KMnO_4$ получают N-окись **I**. В суспензию N-окиси **I** в $CH_3OH$ вводят сухой HCl-газ, нагревают на водяной бане в течение 5 час. и выделяют метиловый эфир **I**. 13,7 ч. этилового эфира **I** растворяют в 53 ч. лед. $CH_3COOH$, прибавляют 16,5 ч. 31%-ной $H_2O_2$ и нагреванием при 80—90° получают N-окись метилового эфира **I**. В 16 ч. $C_2H_5OH$ растворяют 10 ч. N-окиси метилового эфира **I**, прибавляют 4 ч. 85%-ного р-ра $NH_2NH_2H_2O$, кратковременно кипятят на водяной бане, по охлаждении отфильтровывают 8,5 ч. N-окиси гидразида **I**, иглы, т. пл. 212—213° (из 85%-ного сп., разл.) Аналогично из р-ра 10 ч. N-окиси этилового эфира **I** в 24 ч. $C_2H_5OH$ и 4 ч. 85%-ного р-ра $NH_2NH_2 \cdot H_2O$ получают 7,7 ч. N-окиси гидразида **I**. В. Уфимцев

**35699 П. Способ получения соединений ряда пиридина** (Procédé de préparation de composés de la série pyridique) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.] Франц. пат. 1083513, 10.01.55 [Chimie et industrie, 1956, **75**, № 1, 97 (франц.)]

Действуют при достаточно высокой т-ре в присутствии окислителей водн. р-рами аммониевых солей на глутаровые диальдегиды в форме ацеталей циклич. енолов, т. е. соответствующих 2-алкокси- или 2-ацилокси-2,3-дигидропиранов. О. Магидсон

**35700 П. Способ получения соединений пиразолина, растворимых в воде, и получаемые соединения** (Procédé pour la préparation de composés pyrazoliniques solubles dans l'eau, et composés ainsi obtenus) [Ciba A.-G.]. Франц. пат., 1093063, 29.04.55 [Prod. pharmac, 1955, **10**, № 10, 631 (франц.)]

Пиразолины общей ф-лы $RC=NN(R'')CH(R')CH_2$ (R — замещ. углеводородный остаток R' — H или замещ. углеводородный остаток, R'' — ароматич. остаток (причем R и R' могут не иметь значения замещ. углеводородного остатка)) обрабатывают сульфирующими агентами. Ю. Вендельштейн

**35701 П. Диастереоизомерные оксазолины и способы их получения. Жакоб** (Diastereoisomeric oxazolines and processes for their preparation. Jacob Robert Michel) [Parke, Davis & Co.].Пат. США 2727042, 13.12.55

Патентуются *трео* формы 2-дихлорметил-4-хлорметил-5-*п*-нитрофенил-$\Delta^2$-оксазолина, получаемые циклизацией D L-*трео* 2-дихлорацетамид-1-*п*-нитрофенил-1,3-дихлорпропана обработкой разб. водн. р-ром гидроокиси щел. металла при т-ре, не превышающей 40°. Ю. Вендельштейн

**35702 П. Производные фентиазина и способ их получения. Экстранд** (Phenothiazine derivatives and process for preparing the same. Ekstrand Torsten K. I. B.) [Aktiebolaget Astra]. Канад. пат. 516063, 30.08.55

Соединения аминоацил-10-фентиазина общей ф-лы $RCOR'R''$ (R — фентиазинил, присоединенный к карбонильной группе в положении 10, R' — 2-валентный радикал насыщ. алифатич. углеводорода, содержащего 1—3 атома C, и R'' — *втор*- или *трет*-аминогруппа, содержащая $\leqslant$ 7 атомов C, или группа пиперидина) получают р-цией галоидацил-10-фентиазина общей ф-лы $RCOR'R'''$ (R''' — галоид, a R и R' имеют прежние значения) с амином, содержащим $\leqslant$ 7 атомов C, напр. с *перв*- или *втор*-аминами или пиперидином. В качестве примеров приведены диэтиламиноацетил-10-фентиазин, β-циклогексиламинопропионил-10-фентиазин и пиперидинацетил-10-фентиазин. Ю. Вендельштейн

**35703 П. Способ получения 2-диметиламино-6-метилмеркаптобензтиазола. Уцуми, Ита** (2—ヂメチルアミノ—6—メチルメルカプトーベンツオチアツオールの製造法· 內海勇, 伊田忠夫) [田邊製薬株式會社, Танабэ сэйяку кабусики кайся]. Япон. пат. 2431, 4.05.54

2-диметиламино-6-метилмеркаптобензтиазол (**I**) получают р-цией 4-метилмеркаптофенилдиметилтиомочевины (**II**) с $Br_2$ или $SO_2Cl_2$ · 5,4 *г* $CS_2$ и 9 *мл* $NH_4OH$, уд. в 0,9, смешивают при сильном перемешивании и при 5—10° по каплям приливают 8,4 *г* 4-метилмеркаптоанилина. К затвердевшей массе прибавляют на теплой водяной бане 7,6 *г* этилового эфира хлоругольной к-ты при 30—40°, размешивают в течение 1 часа и отделяют затвердевающее по охлаждении масло; кристаллизацией его из $CH_3OH$ получают 9,3 *г* 4-метилмеркаптофенилизоцианата, выход 85,3%, т. пл. 60—62°. Последний растворяют в 70 *мл* $CH_3OH$, при перемешивании приливают в течение 1 часа 7 *г* р-ра $NH(CH_3)_2$ в $CH_3OH$ и по охлаждении выделяют 9,4 *г* **II**, выход 81%, т. пл 145—148°. К р-ру 9,4 *г* этой тиомочевины в 80 *мл* хлф. при перемешивании и охлаждении приливают по каплям р-р 10 *г* $Br_2$ в 20 *мл* хлф., нагревают 1 час при 50° и выделяют коричневый продукт, который обрабатывают $H_2SO_3$ на теплой водяной бане и подщелачиванием выделяют 7,6 *г* **I**, выход 81,6%, т. пл. 71—73° (из $CH_3OH$); хлоргидрат **I**, иглы, т. пл. 242—243°. **I** в форме хлоргидрата обнаруживает активность против *Trichophyton gypseum*, *T. purpreum* (грибки, вызывающие стригущий лишай) в разведении 1 : 10000—20000. В. Уфимцев

**35704 П. Получение производных пурина. Хейлброн, Кук** (Manufacture of purine derivatives. Heilbron Ian M., Cook Arthur H.) [Beecham

Research Laboratories Ltd.]. Канад. пат. 509216, 18.01.55

Соединения общей ф-лы $R^1NC(X)N(R^2)COC{=}CN{-}(R^3)C(R^4){=}N$ или $R^1NC(X)N(R^2)COC{=}CN{=}C(R^3)NR^4$ ($R^1$, $R^2$, $R^3$ и $R^4$ — H-атомы, низшие алкилы, моноциклич. арилы или моноциклич. аралкилы (которые могут быть замещены), а X — O или S) получают действием щел. р-ра или амина, в частности $C_5H_5N$ или р-ра едкой щелочи (с послед. обработкой к-той), на соединения $R^1NHC(X)N(R^2)C{=}C(COOR)N(R^3)C(R^4){=}{=}N$ или $R^1NHC(X)N(R^2)C{=}C(COOR)N{=}C(R^3)NR^4$, где $R^1$, $R^2$, $R^3$, $R^4$ и X имеют вышеуказанные значения, а R — H, низший алкил, моноциклич. арил или моноциклич. аралкил. Я. Кантор

**35705 П. Способ получения пуринов и их производных. Фишер, Рох, Нёйман** (Verfahren zur Herstellung von Purinen und Purinderivaten. Fischer Gottwalt, Roch Josef, Neumann Wilhelm Paul) [Dr. F. Gottwalt Fischer]. Пат. ФРГ 930211, 11.07.55

Пурины и их производные получают р-цией 5-аминоурацилсульфокислоты-4 (I), могущей быть один или несколько раз алкилированной с в-вами общей ф-лы $RCONH_2$ или соединениями, образующими их в условиях р-ции (R — H, алкил, арил, аралкил или аминогруппа); полученные производные пурина можно затем алкилировать. Смесь 20,7 *г* I и 100 *г* мочевины нагревают 30 мин. при 190—200°, горячий плав разбавляют 200 *мл* воды и без охлаждения отфильтровывают $NH_4$-соль мочевой к-ты. Кипячением в 200 *мл* водн. NaOH (с углем) переводят ее в Na-соль и подкислением HCl (к-той) выделяют мочевую к-ту, выход 90%. 20,7 *г* I нагревают 40 мин. с 60 *мл* формамида при 200°, после 2—3 час. стояния отфильтровывают ксантин и очищают перерастворением из водн. р-ра с прибавлением NaOH и осаждением $CH_3COOH$, выход 75—80°. Аналогично нагреванием I с амидами карбоновых к-т при 200—210° в течение 0,5—2 час. получают 8-алкил-, 8-арил- или 8-аралкил-производные ксантина (указаны исходный амид, заместитель в 8 положении ксантина, выход в % и т. разл. полученного в-ва в °С): ацетамид, метил, 80, —; припионамид, этил, 75, —; амид лауриновой к-ты, —, выше 350°; бензамид, фенил, 70, 295; фенилацетамид, бензил, —, 270; амид коричной к-ты, стирил, —, выше 320. В. Уфимцев

**35706 П. Способ получения стойких водорастворимых комплексных соединений дигидрокодеина с двузамещенными барбитуровыми кислотами** (Verfahren zur Herstellung haltbarer wasserlöslicher Komplexverbindungen des Dihydrocodeins mit disubstituierten Barbitursäuren) [Elsbeth Skita, geb. von Lilienthal]. Пат. ФРГ 927111, 28.04.55

Способ основан на взаимодействии 1 моля барбитуровой к-ты с 1,1—1,2 молями дигидрокодеина. Оба компонента реагируют без применения нагрева. Пример 1: 0,184 *г* аллилизопропилбарбитуровой к-ты и 0,316 *г* дигидрокодеина (1 : 1, 2) встряхивают без нагревания несколько минут с 10 *мл* воды, быстро получают прозрачный р-р. Пример 2: 0,195 *г* фенилэтилбарбитуровой к-ты и 0,302 *г* дигидрокодеина (1 : 1,2) встряхивают несколько минут с 10 *мл* воды; быстро получают прозрачный р-р, по упаривании которого получают твердый остаток, также полностью растворяющийся в 10 *мл* воды. Такого же рода водорастворимые соединения получают и сплавлением. 0,4291 *г* диэтилбарбитуровой к-ты и 0,7860 *г* дигидрокодеина (1 : 1,1) 25 мин. нагревают при 130—140°. По охлаждении сплав растирают в порошок, растворяют в 10 *мл* воды. По упаривании р-ра получают массу, образующую прозрачный р-р в воде в отношении 100 : 12. Получаемые препараты отличаются стойкостью и используются при простудных заболеваниях и туберкулезе. Л. Михельсон

**35707 П. Обработка смеси изомерных эфиров. Уэйслер** (Treatment of isomeric ester mixtures. Weisler Leonard) [Eastman Kodak Co.]. Канад. пат. 510343, 22.02.55

В процессе синтеза витамина А иониловый оксиэфир подвергают дегидратации причем образуется смесь эфира к-ты общей ф-лы $(CH_3)_2CCH_2CH_2CH_2C(CH_3){=}CH{-}[CH{=}CH{-}C(CH_3){=}CH]_nCOOH$, где *n* — не более 2, напр. эфира β-ионилиденуксусной к-ты (I) с его десмотропным изомером (ДИ). Для повышения выхода I смесь I и ДИ омыляют спирт. щелочью в течение 5 мин. при 110° или 3 часа при 20° при избытке щелочи <100% (⩽60%), считая на стехиометрич. кол-во ее для омыления ДИ, причем омылению подвергается только ДИ. Смесь обрабатывают водой, извлекающей щел. соль к-ты ДИ, р-р соли отделяют от I, подкисляют, полученную к-ту ДИ вновь этерифицируют и изомеризуют действием спирт. р-ра HCl, причем образуется по меньшей мере часть I. Полученную смесь повторно подвергают указанной выше обработке до тех пор, пока ДИ не превратится в эфир β-ионилиденуксусной к-ты. Ю. Вендельштейн

**35708 П. Способ получения витамина $B_{12}$ и подобных ему веществ. Кутош, Хьюи, Малколмсон** (Verfahren zur Gewinnug von Vitamin $B_{12}$ und Vitamin-$B_{12}$-gleichen Stoffen. Kutosh Stphen, Hughey George Baisden, Malcolmson Rober) [Merck & Co., Ind.]. Пат. ФРГ 933052, 15.09.55

Витамин $B_{12}$ (I) и подобные ему в-ва получают из отходов ферментационной жидкости после извлечения из нее стрептомицина путем адсорбции монтмориллонитами, напр. бетонитом или фуллеровой землей, отделения адсорбата от жидкости и обработки его водн. р-рами с pH выше 6 (7—9), содержащими анионы азотсодержащих к-т, напр. ионы CN, CNS, или $NO_2$. Питательую жидкость после выращивания *Streptomyces griseus*, из которой стрептомицин удален адсорбцией, напр. сополимером метакриловой к-ты и дивинилбензола, подкисляют до pH 2,5 и размешивают с 0,1 вес. % фуллеровой земли и 0,1 вес. % инфузорной земли в течение 30 мин. и фильтруют. На 1 ч. адсорбата прибавляют 5 ч. р-ра, содержащего 28% $NH_4OH$ и 0,1% NaCN, размешивают 30 мин. и фильтруют, фильтрат нейтрализуют до pH 7 уксусной к-той и прибавляют 50 *г* $NaHCO_3$ и 100 *г* $Na_2SO_4$ на каждый 1 *л* фильтрата. Р-р экстрагируют 1 раз 1/5 объема и дважды 1/10 объема бензилового спирта, объединенные вытяжки сушат $Na_2SO_4$, прибавляют 5 объемн. ч. ацетона и 2 объемн. ч. эфира, осадок выпавших активных в-в отфильтровывают, растворяют в миним. кол-ве метанола, р-р пропускают через колонку с активным глиноземом, колонку промывают метанолом, содержащим 2% уксусной к-ты, собирают фракции, окрашенные в красный цвет, и измеряют их оптич. плотность при 5500 А: измерение показывает, что в 3800 *л* содержится 160 *мг* потенциального I, 90—98% которого можно получить в виде кристаллизуемого I. Два дополнительных опыта показали содержание 203 *мг* и 178 *мг* I в 3800 *л* жидкости. Ю. Вендельштейн

**35709 П. Стероиды** (Steroids) [Ciba A.-G.]. Австрал. пат. 164503, 25.08.55

Для частичного удаления оксо-групп α-диоксосоединения их енольные или енолятные производные стероидного ряда нагревают до т-ры > 175° с гидразином или его производными в отсутствие соединений щел. металлов. Ю. С. Васильев

**35710 П. Стероиды** (Steroids) [Upjohn Co.]. Англ. пат. 716299, 29.09.54

8-окси-андростен-дион-3,17 получают р-цией 8,17(α), 21-триокси-4-прегнендиона-3,20 с достаточным кол-вом окислителя в период достаточный, чтобы превратить заместители у $C^{17}$ в О кетона. Окислителями могут быть: $KMnO_4$, $CH_3CONHBr$ в *трет*-бутаноле, хромовая к-та. О. Магидсон

**35711 П. Способ получения окисленных стероидов. Меррей, Питерсон** (Verfahren zur Herstellung von oxydierten Steroiden. Murray Herbert Charles, Peterson Durey Harold) [The Upjohn Co.]. Пат. ФРГ 936207, 7.12.55

Для окисления прогестерона, 17-оксипрогестерона 11-дезокси-17-оксикортикостерона (соединение S), 11-дезоксикортикостерона или 3-оксипергнанона-20 предложено употреблять грибки воды *Mucor* или *Rhizopus*. Для окисления прогестерона (**I**) рекомендуется пользоваться грибками *Rhizopus arrhizus* или *R. nigricans*. Окисление **I.** К 4 *л* 32—48-часовой культуры грибков RH 176 (*R. arrhizus*) прибавляют 1 *г* **I**, растворенного в 50 *мл* ацетона. Оставляют культуру при 20° на 48 час.; pH р-ра 3,5. Экстрагируют культуральную жидкость и мицеллий 3 раза 1 *л*, 2 *л* и 1 *л* $CH_2Cl_2$ (**II**). Экстракты объединяют и промывают 2 раза по 400 *мл* 2%-ным водн. р-ром $NaHCO_3$ и 3 раза по 500 *мл* дистилл. водой. Отгоняют **II** в вакууме и сухой остаток растворяют в 50 *мл* **II.** Р-р выливают в стакан на 100 *мл* и упаривают продуванием воздуха. Твердый остаток 1,585 *г* растворяют в 5 *мл* горячего метанола и дают медленно остыть до 20°. Выпадает 75 *мг* кристаллов с т. пл. 245—249°. Их растворяют в 5 *мл* метанола, р-р фильтруют и охлаждают. Получают кристаллы диоксипрогестерона, т. пл. 246—248°. При ацетилировании 9 *мг* в-ва в 0,3 *мл* пиридина, 0,3 *мл* $(CH_3CO)_2O$ через 16 час. при 20° и по добавлении 12,5 *мл* воды получают 6,7 *мг* кристаллич. диацетата, т. пл. 154—155°. Исследование ИК-спектра данного в-ва показывает отсутствие OH и присутствие новых ацетоксигрупп. Маточный р-р по отделении первого кристаллич. в-ва освобождают от р-рителя, остаток растворяют в 50 *мл* бензола и хроматографируют над $Al_3O_3$ (50 *г* промытого к-той $Al_2O_3$ сушат при 45° и используют в качестве адсорбента), проявление осуществляют с помощью 100 *мл* р-рителя. Получают 33 фракции. Фракцию А (19 + 20, проявленных хлф и смесью хлф с 5% ацетона) растворяют в 2 *мл* горячего метанола и фильтруют. По охлаждении в течение 12 час. получают 171 *мг* кристаллов, т. пл. 166—171°. После перекристаллизации из 3 *мл* метанола получают 98,7 *мг* окси-**I**, т. пл. 166—167° $[\alpha]^{20}D = +175{,}9°$ ($c$ = 1,0127 в хлф.). Исследование ИК-спектра показывает присутствие OH в первоначальном **I.** OH находится в положении 11, как было установлено окислением в 11 α-кето-**I.** 20 *мг* его ацетилируют 0,6 *мл* $(CH_3CO)_2O$. После выдержки в течение 16 час. при 20° прибавляют 24 *мл* воды. Через 1 час смесь охлаждают. Полученные кристаллы промывают водой и сушат. Выход 16,1 *мг* моноацетата, с. пл. 175—177°. Пример 2 окисления **I.** К 24-часовой культуре грибка RH 176 в 4 *л* питательного р-ра прибавляют 1 *г* **I**, растворенного в 50 *мл* ацетона. Выдерживают культуру 24 часа, встряхивая, затем культуральную жидкость экстрагируют, как указано в примере 1. Промывают вытяжки, полученные обработкой **II**, 2 раза по 300 *мл* 2%-ным р-ром $NaHCO_3$ и 2 раза по 500 *мл* дистилл. водой. Объединенные вытяжки сушат возможно малым кол-вом безводн. $Na_2SO_4$ и 6 *мл* этого р-ра, отвечающих 2 *мг* исходного **I**, хроматографируют, пользуясь р-рителем, как указано в примере 1. Р-р **II** упаривают досуха продуванием воздуха. Твердый остаток (1,584 *г*) растворяют в 100 *мл* бзл. и отфильтровывают от 145 *мг* нерастворившегося в-ва. Т-ра плавления последнего 190—230°. Растворением нерастворимой в бзл части при нагревании в 20 *мл* ацетона, упариванием р-ра до 10 *мл* и охлаждением получают 90 *мг* в-ва, т. пл. 230—240°. По хроматограмме на бумаге и т-ре плавления идентифицированы кристаллы диокси-**I.** Фильтрат, содержащий 1,439 *г*, хроматографируют над $Al_2O_3$, как указано в примере 1. Из 33 полученных фракций фракции 17—21, содержащие 11α-окси-**I**, растворяют в 20 *мл* метанола, прибавляют 20 *мл* воды и охлаждают. По прибавлении еще 20 *мл* воды продолжают охлаждение. Выкристаллизовывается 300 *мг* 11α-окси-**I**, т. пл. 165—166°. Приведено еще 17 примеров получения окисленных стероидов: 11-дезокси-17-оксикортикостерона (соединения S), 17α-оксипрогестерона, 11-дезоксикортикостерона, 3-оксипрегнанона-20, 11α-оксипрогестерона, 1-дезоксикортикостеронацетата и еще несколько примеров окисления прогестерона в разных условиях. Л. Михельсон

**35712 П. 3-кето-11β-окси-4,17(20)- прегнадиен- 21-аль и способ его получения. Бил, Хогг** (3-keto-11β-hydroxy-4,17(20)-pregnadiene-21-al and process. Beal III Philip F., Hogg John A.) [The Upjohn Co.]. Пат. США 2732384, 24.01.56

Патентуется 3-кето-11β-окси-4,17(20)-прегнадиен-21-аль (**I**) и способ его получения р-цией 11β, 21-диокси-4,17(20)-прегнадиен-3-она (**II**) с $MnO_2$ в среде органич. р-рителя. Примеры: (*а*) суспензию 3 *г* **II** и 15 *г* активированной $MnO_2$ в 150 *мл* этилацетата (**III**) взбалтывают в закупоренной склянке при 20° в течение 2 час., фильтруют, осадок промывают 100 *мл* **III**, объединенные фильтраты освобождают от р-рителя отгонкой в вакууме, остаток (3 *г*) растворяют в 300 *мл* $CH_2Cl_2$ и пропускают через колонку с 300 *г* синтетич. силиката Mg (флоризил). Колонку промывают порциями по 300 *мл* р-рителей следующего состава, в перечисленном порядке: 4 Skellysolve B (гексановые углеводороды) (**IV**) + 10% ацетона (**V**), 8 **IV** + 13% **V**, и 7 **IV** + + 14% **V.** После концентрирования отдельных фракций осаждаются кристаллы 13—18 фракций 300 *мл* элюата, которые отфильтровывают и объединяют, получая 1,84 *г* **I**; после перекристаллизации т. пл. 182—184°. Из маточной жидкости получают еще 40 *мг* **I**; (*б*) аналогично способу *а*, **II** обрабатывают $MnO_2$ в $CCl_4$ при т-ре, близкой к т-ре кипения смеси. Для получения **II** 11-кетопрогестерон конденсируют с этилоксалатом в присутствии мол. эквивалента $CH_3ONa$, образующийся энолат Na 11-кето-21-этоксиоксалилпрогестерона бромируют 2 молями Br и вводят в р-цию с $CH_3ONa$ и метанолом, получая метиловый эфир 3,11-дикето-4,11 (20)-прегнадиен-21-овой к-ты (**VI**); последний обрабатывают этиленгликолем и получают 3-этиленгликоль кеталь-**VI**, который восстанавливают $LiAlH_4$ в эфире, гидролизуют кеталь разб. HCl и получают **II.** Ю. Вендельштейн

**35713 П. Способ получения соединений ряда эстрана с ароматическим кольцом** (Verfahren zur Herstellung von im Ring A aromatischen Verbindungen der Oestranreihe) [VEB Schering Adlershof]. Пат. ГДР 4257, 18.03.55

Способ получения соединений ряда эстрана с ароматич. кольцом А основан на том, что 3-кетостероиды с двумя двойными связями в кольце А частично гидрируют в $\Delta^{1,2}$-ненасыщ. соединения; на последние действуют ароматизирующим средством, отщепляют боковую цепь у атома С в положении 17 и заменяют ее кислородом. В качестве исходного в-ва берут, напр., $\Delta^{1,2:4,5}$-холестадиенон-3 (**I**). Гидрирование осуществляют в нейтр. среде, пропуская водород в присутствии мягкодействующих катализаторов, напр., никеля. Пример: Р-р из 2 *г* **I** в 40 *мл* спирта, в присутствии свежевосстановленного Ni-катализатора, встряхивают с водородом. После поглощения 1,1 моля $H_2$ гидрирование прекращают, отделяют фильтрованием р-р от ка-

тализатора и упаривают. В остатке получают 2 *г* $\Delta^{1,2}$-17-окси-этио-холенона-3, который растворяют в 3 *мл* декагидронафталина и нагревают 1,5 часа при 350° в запаянной трубке. Реакционную смесь по охлаждении рсатворяют в смеси эфира с хлф., р-р встряхивают с 5%-ным KOH для поглощения кислых компонентов. Щел. р-р подкисляют $H_2SO_4$ и экстрагируют эфиром. Эфир. экстракт промывают, сушат и эфир отгоняют. Получают желтое масло, которое в пробе Аллен — Дози показывает эстрогенную активность, равную 15—20 γ. Выход 10—15 *мг*. Л. Михельсон

**35714 П. Биснорхоланилфенилтиазолы и способы их получения. Додсон** (Bisnorcholanyl-phenylthiazoles and processes for the production theheof. Dodson Raymond M.) [G. D. Searle & Co.]. Пат. США 2709701, 31.05.55

Патентуются соединения биснорхоланилтиазола общей ф-лы I где *R* — аминогруппа (в том числе в виде

соли с к-тами) или ацилзамещ. аминогруппа, в которой ацил является бензоилом или низшим алканоилом; R′ — H, окси- или ацетокси — группы.

Ю. Вендельштейн

**35715 П. Способ получения лечебных средств из болотной грязи. Космат** (Verfahren zur Herstellung therapeutisch wirksamer Mittel aus Peloiden. Kosmath Walter). Пат. ФРГ 930580, 21.07.55

Болотную грязь тонко измельчают и разбалтывают с несколькими объемами воды, напр. на 1 *кг* грязи берут 2 *кг* воды. Грязевую смесь непрерывно или много раз в день перемешивают и оставляют на 8—14 дней при 50°, затем переносят ее в смеситель или коллоидную мельницу, в случае надобности с добавлением воды, тонко измельчают и оставляют еще на 8—10 дней, также размешивая, пока не образуется устойчивая грязевая взвесь. Затем фильтруют или центрифугируют; осадок и фильтрат используют в качестве лекарственного средства, уничтожающего стафило- и стрептококки в пищеварительном тракте. О. Магидсон

**35716 П. Соли пенициллина** (Penicillin salts) [Farbwerke Hoechst vormals Meister Lucius und Brüning]. Австрал. пат. 164638, 1.09.55

Предлагается соединение общей ф-лы: $C_6H_5NHCOOX$-NR′R″ П, где X — двухвалентный углеводородный радикал; R′ — H, алкил, бензил; R″ — низший циклич. или нециклич. алкил, или же R′ и R″ вместе образуют гетероцикл с N, а П — пенициллин. О. Магидсон

**35717 П. Способ получения эфиров пенициллина с фенолами и тиофенолами. Нильсен, Рейтер** (Verfahren zur Herstellung von Estern des Penicillins mit Phenolen und Thiophenolen. Nielsen Erling Juhl, Reiter Rudolf Carl) [Løvens kemiske Fabrik ved. A. Kongsted]. Пат. ФРГ 940828, 29.03.56

Для получения указанных эфиров пенициллина (I) смешанный ангидрид I и карбоновой к-ты общей ф-лы $R^6CO-O-R^7$, где $R^6$ — остаток пенициллиновой к-ты без COOH, а $R^7$ — ацил, вводят в р-цию с соединениями фенолов и тиофенолов общей ф-лы $R^3R^4C_6H_3R^5NR^1R^2$ (II) в мол. отношениях 1 : 1 или 1 : 2, где $R^3$ — OH или SH, $R^4$ — H, OH или HS, $R^1$ и $R^2$ — алкилы, которые могут замыкаться в гетероциклич. кольцо с атомом N, и $R^5$ — алкиленовая группа, присоединенная к атому C бензольного кольца или непосредственно или через различные группы. Р-цию приводят в среде различных р-рителей за исключением органич. р-рителей, содержащих OH, реагирующей с производным I. Получение ангидрида I не разделяют от последующей этерификации. Патентуемые эфиры I задерживаются в различных тканях в большей степени, чем известные эфиры I. Примеры: 18,6 *г* K-соли бензилпенициллина (III) суспендируют в 100 *мл* хлористого метилена (IV), содержащего 4,8 *мл* этилового эфира хлоругольной к-ты, охлаждают льдом, прибавляют 2 *мл* 1%-ного р-ра пиридина в IV, размешивают 30 мин. и сразу прибавляют р-р 9,65 *г* 4-(β-диэтиламиноэтил)-фенола в 40 *мл* IV, после чего оставляют на 30 мин., отделяют выпавший KCl, к фильтрату прибавляют р-р 5,25 *г* моногидрата лимонной к-ты в 100 *мл* бутанола, отгоняют IV в вакууме, прибавляют столько же р-ра лимонной к-ты, после чего выпадает 28—29 *г* цитрата 4-(β-диэтиламиноэтил)-фенилового эфира-III, т. пл. 80° (разл.) $[\alpha]^{20}D$ + 136° (*c*-2,5% в воде), чистота 95—100%. Этиловый эфир можно заменить другими эфирами хлоругольной к-ты. Можно также применять хлорангидриды триметилдифенилуксусной, α-этилкапроновой или бензойной к-ты, причем выходы колеблются от 57 до 77% теоретич. IV можно заменить метилизобутилкетоном, метилэтилкетоном, трихлорэтиленом и т. п. Аналогично получены лактат 4-(β-диэтиламиноэтил)-фенилового эфира-III, $[\alpha]^{20}D$ + 168° (*c*-2% в воде); цитрат 4-(γ-диэтиламинопропил)-фенилового эфира-III, т. пл. 95° (разл.); цитрат 3-(β-диэтиламиноэтил)-фенилового эфира-III, т. пл. 89—91°; цитрат 2-(β-диэтиламиноэтил)-фенилового эфира-III, аморфный (А), чистота (Ч) 694 *м.е./мг*; HBr-4-(ω-диэтиламиноацето)-фенилового эфира-III, А, Ч 950 *м.е./мг*; цитрат 4-(ω-диэтиламинацетамино)-фенилового эфира-III, А, Ч 662 *м.е./мг*; цитрат 4-(ω-диэтиламиноэтилкарбоксиамидо)-фенилового эфира-III, А, Ч 639 *м.е./мг*; HCl-4-(N-метил-N-диэтиламиноэтил)-аминофенилового эфира-III, А, Ч 915 *м.е./мг*; HBr-2-(ω-диэтиламиноацетамино)-фенилового эфира-III, А, 930 *м.е./мг*; HCl-3-(ω-диэтиламиноацетамино)-фенилового эфира-III, А, Ч, 1060 *м.е./мг*; HCl - 4-(N-диэтиламиноэтилтиокарбамид) - фенилового эфира-III, А. Ч 937 *м.е./мг* HCl-4-(β-пиперидинэтил)-фенилового эфира-III, т. пл. 163—167°; HCl-4-(β-морфолинэтил)-фенилового эфира III, 163—167°; сульфат 4-(β-дибутиламинобутил)-венилового эфира-III, А. Ч 701 *м.е./мг* HJ-1-(β-диэтиламиноэтил)-фенилового эфира-III, А, Ч 724 *м.е./мг*; цитрат 4-(β-диэтиламиноэтокси)-фенилового эфира, т. пл. 95° (разл.); цитрат эфира III и диэтиламиноэтилового эфира *n*-оксибензойной к-ты, т. пл. 100°, (разл).; 2-(диэтиламинометил)-тиофениловый эфир-III, т. пл. 141—142°, $[\alpha]^{20}D$ +177° (ацетон); HCl-4-(диэтиламиноацетиламино)-тиофениловый эфир-III, А; HCl-2-(карбо-β-диэтиламиноэтокси)-тиофенилового эфира-III, т. пл. 135—136°. Соответствующие эфиры III получены также этерификацией смешанного ангидрида1,3,5-диоксидиэтиламиноацетанилидом, 5-диэтиламинометилрезорцином и 4-диэтиламинометилрезорцином.

Ю. Вендельштейн

**35718 П. Способ получения стрептомицина. Мак-Даниэл** (Verfahren zur Herstellung von Streptomycin. McDaniel Lloyd Everett) [Merck & Co., Inc.]. Пат. ФРГ № 926389, 18.04.55

При получении стрептомицина (I) выращиванием образующих I видов *Streptomyces griseus* к водн. питательной среде, содержащей углеводы (0,75—4%) и соевую муку (1—5%), прибавляют 0,1—2% растворимых составных частей барды (II), причем в качестве углеводов, напр. взамен декстрозы, применяют так называемый «гидрол» — мелассоподобный маточник после кристаллизации и выделения декстрозы при получении ее гидролизом крахмала, в кол-вах, отвечающих декстрозе. Напр., готовят питательную среду, содержащую в 100 *мл* 0,5 *г* II (сухой отход произ-ва виски), 2 *г* муки бобов сои, 1 *г* декстрозы и 1 *г* NaCl, стерилизуют 30 мин. при 120°, охлаждают, заражают *S. griseus* и ферментируют 84 часа при 25° при размешивании в аэ-

робных и глубинных условиях. Культуральная жидкость содержит I 356 ед/1 *мл*. Приведены результаты опытов ферментирования: в отсутствии II выход I (в ед/*мл*) 305, в присутствии 0,25—1,5% II выходы I—440—530; в другом опыте в присутствии 0,5—1,5% II выходы I—590—640; при увеличении содержания II до 2% выход I падает до 490 ед/*мл*. Ю. Вендельштейн

**35719 П. Способ получения антибиотиков. Нидеркорн** (Prosess of producing antibiotics. Niedercorn Joseph G.) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 510468, 1.03.55

Для получения хлортетрациклина выращивают культуру *Streptomyces aerofaciens* в среде, содержащей углеводороды, азот и ≥0,1% катионов из группы: Ca, Ba, Sr и Mg, при pH 8—5 в течение 24—72 час. Напр. используют питательную среду из 3—5% глюкозы; 0,1—0,4% сульфата аммония; 1—3% кукурузного экстракта и 0,2—1% $CaCO_3$ О. Магидсон

**35720 П. Антибиотик и способ его получения. Лоуи** (Antibiotic and method for production. Loewe Leo) [The Jaques Loewe Research Foundation]. Канад. пат. 514590, 12.07.55

Для выделения антибиотика (I) культуральную среду, содержащую минер. соли и ассимилируемый углевод, а также азотистые в-ва, ферментируют в присутствии *Streptomyces crystallinus* в аэробных условиях при pH 6,5—8,0 и т-ре 24—35° в течение 40—80 час Среду обрабатывают водн. силикатом магния, отделяют жидкость, доводят pH до 7,0—7,5, прибавляют активированный уголь, выделяют твердое в-во элюированием органич. р-рителем, несмешивающимся с водой; элюат упаривают до образования осадка, прибавляют ацетон, фильтруют, упаривают р-р в вакууме с прибавлением воды, промывают водн. р-р этилацетатом, промытый водн. р-р освобождают от р-рителя и сушат методом лиофилизации. В качестве органич. р-рителя для 3-кратного элюирования рекомендовано использование воды, насыщ. *н*-бутанолом, а для очистки I после лиофильной сушки — применение разделительного хроматографирования. Патентуемый I подавляет рост бактерий и очень хорошо растворим в воде, метаноле и этаноле, несколько растворим в β-метоксиэтаноле, 1,4-диоксане, *н*-бутаноле, формамиде, диметилформамиде, ацетоне, метилэтилкетоне, диэтилкетоне и в воде, насыщ. этилацетатом; слаборастворим в этилацетате; нерастворим в $CHCl_3$, эфире $C_6H_6$ и петр. эфире. Л. Михельсон

**35721. П Получение антибиотика. Пагано, Доновик, Датчер, Хьюсер** (Herstellung eines Antibioticums. Pagano Joseph F., Donovick Richard, Dutcher James D., Heuser Leon J.), [Olin Methieson Chemical Corp.]. Пат. ФРГ 931495, 29.09.55

Предложено получение нового антибиотика ф-лы $C_{42}H_{73}NO_{16}$ (I) из *Streptomyces sp.* WC 3628, т. пл. 220—222°, $[\alpha]^{22}D = -57 \pm 3°$ ($c = 0,05$, абс. спирт), $-53 \pm 3°$ ($c = 0,3$, 0,05н. $CH_3COOH$); хлоргидрат, т. пл. 157—159°, $[\alpha]^{23}D = -54 \pm 3°$ ($c = 0,6$, абс. $CH_3OH$). На стерильной водн. среде, содержащей 1,5% соевой муки (II), 2% глюкозы (III), 0,1% NaCl, 0,5% $CaCO_3$ и 0,0005% $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ (перед стерилизацией pH среды доводят добавлением 12 н. NaOH до 6,8—7,2), производят посев микроорганизма. После инкубации (72 часа, 25°, постоянное взбалтывание), 100 *мл* культуры переносят в 12 *л* такой же среды, аналогичным образом предварительно обработанной. После 48-часовой инкубации при 25° и аэрации со скоростью 1 *л/мин* на каждый литр жидкости культуры переносят в 189 *л* водн. ферментационной среды, содержащей 3% II, 2,2% III, 0,1% NaCl, 0,25% $CaCO_3$, 0,0005% $CoCl \cdot 6H_2O$ и 0,4% свиного сала. Брожение ведут 84 часа в стальном аппарате, при 25°, при механич. размешивании скорости аэрации 368 *л/мин* и давл. 0,7 *кг/см²*. Ферментационную жидкость доводят $H_2SO_4$ до pH 2—3, фильтруют, фильтрат дважды экстрагируют эфиром и эфир в присутствии воды отгоняют в вакууме. Получают I в виде двух фракций: маслообразной, нерастворимой в воде, которая после экстракции петр. эфиром дает осадок с активностью 2500 ед. разведения в 1 *мг* (активность измеряется обратной величиной наиболее сильного разведения, при котором еще задерживается рост *Micrococcus pyogenes* var. *aureus*) и водорастворимой фракции, которая после вымораживания и кристаллизации из горячего (60°) изопропилового спирта (V) дает продукт с активностью 7—10 тысяч *ед/мг*. Выделение кристаллич. I из ферментационной жидкости после фильтрации может быть произведено также следующим образом: фильтрат (~2630 *л*) нейтрализуют до pH ~ 7 и экстрагируют в 2-ступенчатой противоточной системе амилацетатом; амилацетатный р-р (681 *л*) аналогичным образом извлекают водой при pH 2—2,5 и водн. р-р (170 *л*) экстрагируют затем при pH ~ 7—7,5 35 *л* $C_6H_6$ при размешивании; после сгущения бензольного экстракта до 4,5 *л* его экстрагируют равным объемом воды при pH 2—2,5 и полученный таким образом водн. р-р нейтрализуют; получают 144 *г* кристаллич. I с активностью 5000 *ед/мг* (при нейтр-ции водн. экстракта из амилацетата и водн. экстракта из отработанного $C_6H_6$ получают еще ~20 *г* I); кристаллизацией из водн. IV получают 114 *г* I с активностью 7000 *ед/мг*. Соли I (хлоргидрат, сульфат, фосфат, цитрат, тартрат, глюконат) могут быть получены обычным образом (напр., пропусканием сухого HCl в эфирный р-р I и т. п.). Если желают иметь в результате брожения другие физиологически активные в-ва, в ферментационную среду вносят их промежуточные продукты (ассимилируемые соединения Co для получения витамина $B_{12}$ или подобных ему соединений; стероиды для получения окисленных в положении 11 стероидных соединений). Препараты I активны при лечении болезней, возбудителями которых являются *Micrococcus pyogenes* var. *aureus*, *Streptococcus pyogenes*, *S. faecalis*, *Diplococcus pneumoniae*, тип. 2, *D. p.*, тип 3, *Bacillus subtilis*, *Clostridium septicum*, *Klebsiella pneumoniae*, *Escherichia coli*, *Aerobacter aerogenes*, *Salmonella tiphosa*, *S. schottmülleri*, *Shigella dysenteriae*, *S. sonnei*, *Proteus vulgaris*, *Pseudomonas aerugniose*, *Mycobacterium tuberculosis*. Кристаллич. I в опытах in vitro равноценен левомицетину по отношению к менингококковому вирусу в 4 раза активнее его по отношению к рикеттсиям. А. Травин

**35722 П. Антибиотик D-13 и способ его получения. Де-Бор, Хинман** (Antibiotic D-13 and its production. DeBoer Clarence, Hinman Jack W.) [Upjohn Co.]. Канад. пат. 516163, 30.08.55

Указанный антибиотик, препятствующий росту *Mycobacteria*, является слабым основанием (т. пл. 243—244°), способным образовывать соли с к-тами, плохо растворимым в воде и метаноле; содержит C, H, N и O. Абсорбция в УФ-части спектра имеет единственный максимум в 50%-ном водн-спирт. р-ре при 306 *mμ*; гидрат растворим в метаноле и спирте, т. пл. 160—170°, $[\alpha]^{23,5}D = 143°$ (сп.). Патентуются также соли указанного в-ва, названного антибиотиком D-13, и способ его получения путем культивирования вида *Streptomyces vinaceus-drappus* (I) в водн. р-ре углеводов, содержащем питательные в-ва, в аэробных условиях, до появления в жидкости достаточной антимикобактериальной активности и разрастания мицелия I, который отделяют от водн. р-ра антибиотика при pH, обычно устанавливающемся в конце периода ферментации. Ю. Вендельштейн

**35723 П. Способ получения антибиотика 106-7. Гаррис, Вульф, Пек** (Verfahren zur Herstellung des

Antibiotikums 106-7. Harris Dale Ackley, Wolf Frank James, Peck Robert Lawrence) [Merck & Co., Inc.]. Пат. ФРГ 933053, 15.09.55

Новый антибиотик 106-7 (I) образуется при выращивании на питательной среде в условиях глубинной ферментации штамма *Streptomyces garyphalus* в питательной среде, содержащей 3% соевой муки, 2% декстрозы, 0,75% растворимой части барды и 0,25% NaCl. Т-ра ферментации 28°, pH 6—7, продолжительность 65 час. Фильтрат культуральной жидкости подкисляют до pH 1,5—2, адсорбируют сильнокислым катионитом в форме щел. соли, вымывают водн. р-ром органич. или неорганич. основания и подвергают лиофильной сушке. Получают концентрат с 50—200 ед./*мг* по стрептомициновому стандарту. Более высокую активность получают, если элюат от катионитного адсорбата с pH 8,5 пропускают через сильно-щел. анионит в гидроксильной форме, отмывают водой адсорбат от загрязнений и вымывают I р-ром $CH_3COOH$. При лиофильной сушке этого элюата получают 250—300 ед./*мг*. Для выделения I в кристаллич. виде сконцентрированный до малого объема элюат от анионитного адсорбата с pH 8,5 разбавляют смесью изопропанола и спирта (1 : 1) и устанавливают pH 5,8 при помощи $CH_3COOH$. При охлаждении I кристаллизуется с активностью 305 ед./*мг*. Бесцветные кристаллы, хорошо растворимые в $H_2O$, спирте, ацетоне, хлф., этилацетате. pH р-ра в воде ~6. $[\alpha]^{23}D + 116°$. Титруется р-рами к-т и щёлочей. Мол. в. ~100. Состав $C_3H_6O_2N_2$. Разлагается при 100—155°. Дает с $H_2O$ моногидрат. Описаны Ca-, Mg- и Ba-соли, а также сульфат, хлоргидрат. I действует против широкого круга грамположительных, а также грамотрицательных бактерий. Приведены таблицы сравнительного действия I со стрептомицином и террамицином и указана его меньшая токсичность по сравнению с ними.

О. Магидсон

**35724 П. Способ очистки антибиотика 106-7. Паттер** (Verfahren zum Reinigen des Antibiotikums 106-7. Putter Irving) (Merck & Co., Ind.]. Пат. ФРГ 934428, 20.10.55

Указанный антибиотик (I), получаемый по пат. ФРГ 933053 (см. пред. реф.), обладает амфотерным характером; его очищают с помощью сильно кислотной катионообменной смолы, с последующим элюированием адсорбата водн. р-ром основания, причем достигается 30-кратное повышение активности I, сравнительно с сырым продуктом. В настоящем патенте предложена дальнейшая очистка I обработкой его р-ров при pH 5—12 сильно основными, анионообменными смолами четвертичного аммония в их OH-форме (напр., амберлиты JRA 400, JRA 410, XE 98, XE 75, XE 58, пермутит S, ионак A 293 и дауекс 2), с последующим элюированием водн. р-рами к-т, напр., уксусной, отбором фракций с pH 7—4,5 и выделением из них I или элюированием водн. р-рами сильных оснований, напр., NaOH, отбором фракций с pH 7—14 и выделением I, причем в качестве исходного сырья используют р-ры I с активностью 100—170 ед/*мг* в разб. $NH_4OH$. Напр., через колонку с помещенным в ней 250 *мл* амберлита IRA 400, обработанным NaOH и промытым водой, пропускают со скоростью 25 *мл/мин*. р-р I, приготовленный по пат. ФРГ 933053 (см. пред. реф.) с pH 8,5, содержащий 1400 ед./*мл*; вытекающая жидкость не обнаруживает активности I. Колонку промывают 250 *мл* воды и элюируют I 2,5 *л* 2%-ной $CH_3COOH$; отбирают 1065 *мл* обогащенного элюата с активностью 3211 *ед/мл*. Комплексы I с смолами весьма устойчивы и могут применяться в качестве добавок к кормам для животных.

Ю. Вендельштейн

**35725 П. Получение эритромицина. Джонсон** (Herstellung von Erythromycin. Johnson LeRoy Emanuel [The Upjohn Co.]. Пат. ФРГ 936413, 15.12.55

Для повышения выходов эритромицина (I) при получении его биологич. путем к питательным р-рам прибавляют растворимые в воде щел. или щел.-зем. соли пропионовой к-ты (можно прибавлять соли не ядовитых тяжелых металлов) в кол-ве 0,05—1%; pH среды в начале процесса выращивания 6—7,5 (предпочтительно 6,5) повышается по мере образования I до 9,5; т-ра 25—37°, предпочтительно 26—32°. Выращивание проводят в аэробных и глубинных условиях. Напр., водн. суспензию спор культуры *Streptomyces erythreus*, вид NRRL 2338, вносят в 100 *мл* среды, содержащей 10 *г* декстрозы, 10 *г* мясного экстракта, 5 *г* NaCl, 5 *г* бактопептона и 1000 *мл* воды и выдерживают 3 дня при 28,5°, после чего 5 *мл* полученной культуральной жидкости вносят в 100 *мл* питательной среды, состоящей из 25 *г* технич. чистой декстрозы, 25 *г* муки сои (частично обезжиренной), 5 *г* пивных дрожжей (после удаления горечи), 5 *г* NaCl, 2 *г* $CaCO_3$ и 1000 *мл* воды и взбалтывают при 28,5° в течение 7 дней, причем на 5-й, 6-й и 7-й день отбирают пробы. Поставленные опыты выращивания I в указанной питательной среде с добавлением 0,4% пропионата Na или Ca (II и III) и без их добавления показали в 5-й, 6-й и 7-й день выращивания выходы I (в γ/*мл*) в отсутствие II и III—125, 148, 145, в присутствии II—405, 533, 555 и в присутствии III—210, 373 и 343; при увеличении конц-ии II от 0 до 0,8% выход I возрастает с 250 до 560 γ/*мл* и (в другом опыте) с 350 до 650 γ/*мл*. Наивысший выход I при выращивании в питательной среде, содержащей 2,5% зерен земляного ореха, при размешивании в отсутствие II—822 γ/*мл*, в присутствии 0,2% II — 1170 γ/*мл*.

Ю. Вендельштейн

**35726 П. Получение сапогенинов** (Production of sapogenins) [National Research Development Corp.]. Англ. пат. 722186, 19.01.55

Стероидный сапогенин, напр. гекогенин (I), получают из растительного материала, напр. из отходов листвы окоренного сизаля (американское алоэ); сок выжимают и подвергают кислотному гидролизу, напр. с $H_2SO_4$. Образующийся нерастворимый в воде I адсорбируют активированным древесным углем и экстрагируют I, напр. эфиром, изопропиловым эфиром, этилацетатом, бзл. или $CCl_4$. Из р-ра получают I фракционированной кристаллизацией.

Ю. Вендельштейн

**35727 П. Способ разделения составных частей актиномицина С. Брокман** (Verfahren zur Trennung der Komponenten des Actinomycins C. Brockmann Hans) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 925064, 10.03.55

Антибиотик актиномицин (I) C (актинохризин) представляет собой смесь родственных в-в, являющихся хромопептидами, в молекулах которых окрашенная желтая часть связана с полипептидным остатком; составом аминокислот в последнем отличаются различные I. Патентуется разделение компонент I C распределением между 2 несмешивающимися р-рителями; разделение проводят в противотоке, последовательным включением большого числа стадий распределения между водн. фазой, содержащей в-во, способствующее растворению, напр. мочевину (II), соли ароматич. сульфокислот или сильную неорганич. к-ту, и органич. фазой, состоящей из простого или сложного эфира; разделение проводят, исключая действие света; I C состоит в основном из Cl, I $C_2$ и I $C_3$. Пример: За 12 час. до употребления готовят 9 *л* 30%-ного р-ра II и фильтруют; приготовляют 9 *л* смеси свободных от перекисей метилбутилового эфира (т. кип. 70,1°) и *н*-дибутилового эфира (т. кип. 140°) в отношении 71 : 29 об. %, р-рители взаимно насыщают. В приготовленной таким путем паре р-рителей, при одинаковом кол-ве обеих фаз, коэфф. распределения I C немного ниже 1 и является оптимальным

для разделения. В обеих фазах нулевой и 1-й стадии растворяют 220 *мг* **I** С, для чего применяют дважды по 50 *мл* приготовленной пары р-рителей и фильтруют. Разделение проводят в темноте в аппарате Грубхофера, описанном в Chemie Ingenier Technik, 1950, **22**, 209. Для достижения равновесия в каждой стадии производят 50—60 полных качаний и ожидают полного разделения фаз. Для съемки кривой распределения сначала измеряют в колориметре (фильтр 1, кювета 30 *мм*) только каждую 4-ю фракцию обеих фаз, а затем максимум и минимум всех промежуточных стадий. Сравнением эмпирич. и вычисленной кривых устанавливают практич. степень чистоты стадии каждого максимума и присоединяют соответствующие фракции к каждой компоненте: максимум 1 (**I** $C_1$ стадий 28—51; максимум 2 (**I** $C_2$) стадий 62—77; максимум 3 (**I** $C_3$) стадий 95—128. Из р-ров **II** актиномицина **I** колич. извлекают бензолом, 200 *мл* которого расходуют на 1 *л* р-ра **II**, экстракт сгущают в вакууме, **I** адсорбируют $Al_2O_3$, элюируют уксусным эфиром и кристаллизуют. Содержание **I** смеси эфиров сгущают в вакууме, причем сначала отходит метилбутиловый эфир и выпадает большое кол-во **II**. Из остатка, состоящего большей частью из дибутилового эфира, **I** выделяют хроматографией на $Al_2O_3$, хорошо промывают колонку бензолом и элюируют уксусным эфиром, выпаривают в вакууме досуха, растворяют в бензоле, снова проматографируют, элюируют и кристаллизуют. В другом примере для разделения используют 5%-ный р-р Na-соли ксилолсульфокислоты и указанные в предыдущем примере эфиры в отношении 60—40 об. %. Приведен состав пептидных остатков 3 упомянутых **I** и мол. соотношения компонент. Патентуемые очищ. антибиотики предназначены для терапевтич. применения. Ю. Вендельштейн

**35728 П. Способ обогащения веществ с антибиотическим, особенно туберкулостатическим действием.** **Хессе, Рудольф, Ренкхофф, Имхаузен** (Verfahren zur Anreicherung antibiotisch, insbesondere tuberkulostatisch wirksamer Stoffe. Hesse Erich, Rudolph Walter, Renckhoff Gustav, Imhausen Karl—Heinz) [Imhausen & Co. G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 923739, 21.02.55

Бактерии *Escherichia coli* (**I**) отделяют от культуральной жидкости, клетки бактерий подвергают разрушению растиранием с твердыми в-вами, напр. NaCl, $Na_2SO_4$, или замораживанием, высушивают и экстрагируют липоидами или, особенно, органич. р-рителями, растворяющими высшие жирные к-ты, напр. эфирами, петр. эфирами и т. п. эфирами, или смешивающимися с водой р-рителями, напр. спиртами, ацетоном, пиридином и т. п., содержащими 25—45% воды, получая в-ва с антибиотич., особенно туберкулостатич. действием, причем полученные в-ва подвергают дальнейшему обогащению обработкой разб. водн. р-рами щелочей (pH 8—9), извлекающих активное начало и не растворяющих неактивные в-ва. Напр., 1000 *г* пасты **I**, отделенной от питательной среды с содержанием зародышей $5 \cdot 10^{11}/г$, ~26% сухого в-ва и 9—10% золы в сухом в-ве, быстро замораживают растиранием с сухим льдом, размещают в термосы и оттаивают в течение 4 суток в холодильнике при т-ре ~4°. Пасту намазывают на стеклянные пластинки и высушивают в вакууме при 40° до упругости пара равной 0 (в течение ~4 суток), полученные легкие, просвечивающие, почти лишенные запаха, напоминающие шеллак, гигроскопич. листочки растирают и экстрагируют эфиром в Сокслете в течение 4—6 час., вытяжку упаривают, под конец в вакууме при т-ре не выше 40°, и получают 7 *г* остатка, слегка пахнущего уксусной к-той и склонного к кристаллизации. Р-р в-ва в р-ре KOH, разбавленный водой до большого разведения, показывает в пробе Саутона активность против туберкулезных палочек. В других примерах 100 *г* упомянутой выше пасты растирают с 600 *г* NaCl: выдерживают 4 суток при 4°, прибавляют воду, получая насыщ. р-р NaCl, подкисляют HCl до pH 2, фильтруют (добавляя 0,5—1% гипса для облегчения фильтрования), многократно обрабатывают 70%-ным спиртом, удаляют р-ритель и извлекают действующее начало из остатка р-ром KOH; или 1000 *г* пасты обрабатывают смесью 500 *г* пиридина и 400 *г н*-бутанола, удаляют отгонкой весь бутанол, обрабатывают (для удаления остатков пиридина) эфиром, содержащим 1% HCl. Получаемые в-ва активны также против бацилл тифа, дифтерии и Банга и стафилококков и стрептококков. Ю. Вендельштейн

**35729 П. Способ выделения биологически высокоактивных полипептидов из ядовитых выделений животных.** **Фишер, Нейман** (Verfahren zur Abtrennung biologisch hochwirksamer Polypeptide aus tierischen Giftsekreten. Fischer Gottwald, Neumann Wilhelm Paul) [Heinrich Mack Nachf.]. Пат. ФРГ 924582, 3.03.55

Отделяют низкомолекулярные составные части указанных выделений путем обработки р-рителями (вода, предпочтительно смесь воды со смешивающимися с ней органич. р-рителями, напр. спиртами, кетонами, простыми и сложными эфирами, диоксаном, тетрагидрофураном или основаниями) и освобождают от сопровождающих высокомолекулярных составных частей обработкой р-ров адсорбентами; последнюю можно проводить с продуктом, предварительно освобожденным от низкомолекулярных примесей. Напр., прозрачный р-р 1 *г* пчелиного яда в 1 *л* 50%-ного водн. р-ра *н*-пропанола размешивают в течение 10 мин. с 100 *г* порошка целлюлозы (**I**), которую затем отделяют центрифугированием. Р-р упаривают в вакууме при 40° и осаждают из него пикриновой к-той пикрат пчелиного яда, в значительной мере освобожденный от составных частей, содержащих ферменты, или осаждают спиртом очищ. фракцию полипептидов (до 800 *мг*). Белковые составные части элюируют из **I** разб. уксусной к-той, получая содержащие S аминокислоты (положительная р-ция Паули). Иногда полезно повторить адсорбцию половинным кол-вом **I** из водн. пропанола. В другом примере р-р 120 *мг* пикрата пчелиного яда в смеси с 2 *мл* воды и 2 *мл* пропанола пропускают через колонку с **I** диам. 4 *см* и высотой 12 *см*, просасывают через колонку 150 *мл* того же р-рителя, жидкость упаривают в вакууме при т-ре не выше 40° до 30 *мл*, центрифугированием удаляют частицы взвешенной **I** и выпаривают в вакууме досуха. В зависимости от качества исходного продукта выход достигает 80 *мг*. Получаемые полипептиды свободны от содержащих S и ароматич. аминокислот, гистидина и триптофана и наряду с высокой общей токсичностью обладают характерным действием пчелиного яда (воспалительные явления, прямой гемолиз, сокращение мышц и падение кровяного давления), не содержат фосфолипазы, гиалуронидазы и гистамина. Ю. Вендельштейн

**35730 П. Получение тромбопластина.** **Сингер, Суорт** (Preparation of thromboplastin. Singher Heron O., Swart Emanuel A.) [Ortho Pharmaceutical Corp.]. Канад. пат. 517203, 4.10.55

Тромбопластин получают экстракцией мозга и толкоизмельч. легочной ткани кролика (или только мозга) водн. р-рами, забуференными до pH 6—8 (в других примерах 6,8—7,2 и 5,5—6,5), содержащими 5—20 об. % метанола или спирта или их смесей и 0,01—6,0 вес. % (в других примерах 4—6 вес. % и 1—2 вес. %) низкомолекулярной аминокислоты при

т-ре $\leqslant 25°$. Р-р отделяют от ткани и подвергают диализу (дистилл. вода) при т-ре $\leqslant 25°$. Ю. Вендельштейн

**53731 П. Дезинфицирующие средства. Эттель, Винтерсбергер** (Desinfektionsmittel. Oettel Heinz, Wintersberger Karl) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 934430, 20.10.55

Предложено дезинфицирующее средство, состоящее из хлорита щел. или щел.-зем. металла и гексаметилентетрамина в водн. р-ре. Благодаря взаимодействию данных в-в выделяется двуокись хлора, обладающая бактерицидной активностью. Р-ция протекает в среде pH 4—7 (Наилучшие выходы получают при pH 5—5,5). В 0,5%-ный водн. р-р хлорита Na (содержащий 80% $NaClO_2$), 5%-ный $Na_2CO_3$, 2%-ный $NaClO_3$ и 13%-ный NaCl прибавляют 6 *г* гексаметилентетрамина на 1 *л*; прибавлением $H_2SO_4$ доводят pH среды до 5,5. Образуется $ClO_2$ с выходом 95%. М. Михельсон

**35732 П. Сухие непылящие композиции, содержащие йод. Маркьюс, Рейнолдс** (Dry free-flowing iodine compositions. Marcuse James E., Reynolds Martin M.) [West Disinfecting Co.]. Канад. пат. 514439, 5.07.55

В сухие непылящие композиции, легко растворимые в воде при 5—50°, входят в качестве основных ингредиентов 60—70 ч. мочевины, 3—10 ч. йода и 25—35 ч. продукта конденсации окиси этилена и алкилфенола (напр., нонилфенола). И. Шалавина

**35733 П. Приготовление инъекционных растворов терапевтически активных органических оснований. Мейерс** (Werkwijze ter bereiding van injectievloeistoffen. Meijers Johannes Hendrikus). Голл. пат. 76118, 15.10.54 [Chem. Abstrs, 1955, 49, № 10, 7200 (англ.)]

Растворяют смесь нерастворимого в воде органич. основания (и меньшего кол-ва его растворимой соли) в р-рителе из группы полимерных, низкомолекулярных многоатомных спиртов (напр., полиэтиленгликоль с мол. в. 400 или его метоксипроизводные) или их эфиров с одноатомными спиртами или одноосновными к-тами. Конц-ия р-ров 5—10%. Р-р годится для местной анестезии, так как соль основания оказывает немедленное действие, а свободное основание — более продолжительное, появляющееся через некоторое время. Рекомендуемое отношение кол-ва соли к свободному основанию равно 1 : 10. Ю. Васильев

**35734 П. Способ получения устойчивых инъекционных растворов 2-метил-5,8-диметоксифуранхромона. Кельнер, Мулли, Уленброк** (Verfahren zur Herstellung stabiler wäßriger Injektionslösungen von 2-Methyl-5,8-dimethoxy-furanochromon. Källner Gerhard F., Mulli Kurt A., Uhlenbroock Kurt R.) [UPHA Chem. Pharm. Präparate G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 932083, 22.08.55

В качестве средств для повышения растворимости 2-метил-5,8-диметоксифуранхромона (I), в развитие основного пат. ФРГ 922298 (РЖХим, 1957, 28430); патентуется применение вместо дегидрохолевой к-ты других желчных к-т, соответственно их растворимых в воде соединений в отдельности или в смесях, или совместно с другими, улучшающими растворимость в-вами. Напр., в 100 *мл* 20%-ного водн. р-ра дезоксихолевокислого Na (II) растворяют при 100° 1,5 *г* тонкоизмельченного I, причем получают прозрачный, устойчивый р-р, который фильтруют, разливают в ампулы и стерилизуют. Аналогично с помощью 20%-ного водн. р-ра желчнокислого Na получают р-р 7 *мг* I/*мл*; с помощью 20%-ного водн. р-ра холевокислого Na — 20 *мг* I/*мл*; 50 *мл* водн. р-ра, содержащего 10% II и 5% салицилата Na, растворяют 5 *г* I. К 100 *мл* 20%-ного водн. р-ра II прибавляют 2 *г* I, доводят до кипения, прибавляя перед началом кипения 0,1 *г* диэтаноламина — получают прозрачный, устойчивый раствор. Ю. Вендельштейн

**35735 П. Способ получения водно-масляных эмульсий высокомолекулярных углеводородов. Штиксдорн, Гилой** (Verfahren zur Herstellung von Wasser-in-Öl-Emulsionen aus höhermolekularen Kohlenwasserstoffen. Stickdorn Kurt, Giloy Franz) [DEHYDAG Deutsche Hydrierwerke G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 924770, 7.03.55

Предложен способ приготовления устойчивых при 50° и выше водно-масляных эмульсий высокомолекулярных углеводородов или их смесей, напр. вазелина (I), парафинового масла (II), нафтеновых углеводородов, озокерита и др. В качестве эмульгаторов применяют высокомолекулярные воскообразные алифатич. спирты, содержащие не менее 22 атомов C, а также их гликолевые или глицериновые эфиры, получаемые р-цией алкиленоксидов или галоидгидринов с воскообразными спиртами или их щел. производными. Эмульгирование целесообразно производить в присутствии твердых жирных спиртов, восков и т. п. В расплавленную на водяной бане смесь 5 вес. ч. цетилового спирта, 5 вес. ч. ланолина и 3 вес. ч. пентатриаконтанола-18 вносят 25 вес. ч. II, размешивают плав с 62 вес. ч. теплой воды, оставляют на несколько часов и пропускают через трехвальцовую мельницу. Аналогично получают эмульсию из 2 гептакозанола-14, 5 ч. цетилового спирта, 20 ч. I, 8 ч. II и 65 ч. воды. Щел. конденсацией равных вес. кол-в смеси жирных спиртов $C_{12}—C_{18}$ и смеси жирных спиртов $C_{16}—C_{18}$ в присутствии порошкообразной Cu при 190—270° получают смесь разветвленных первичных спиртов. Из 10 ч. этой смеси, 5 ч. олеилового эфира олеиновой к-ты, 25 ч. I и 60 ч. воды приготовляют описанным образом крем, особенно пригодный при изготовлении средств для обработки кожи. А. Травин

**35736 П. Способ приготовления гелеобразных препаратов. Бауман** (Verfahren zur Herstellung geleeartiger Zubereitungen. Baumann Helmut) [DEHYDAG Deutsche Hydrierwerke G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 932516, 1.09.55

Предложен способ приготовления устойчивых гелеобразных препаратов, основанный на применении простых эфиров многоатомных спиртов алифатич. или циклич. ряда, содержащих не менее одной свободной гидроксильной группы. Указанные эфиры применяют непосредственно или в смеси со спиртами (этиловый, изопропиловый, тетрагидрофуриловый, гликоль, глицерин (I)) и нейтр. мылообразующими в-вами (сульфонаты алифатич. спиртов (II)). К смеси (вес. ч.) 17,7 монододецилового эфира I и 17,7 спирта постепенно прибавляют 62 воды, содержащей 0,9 резорцина и 1,7 II ($C_{12}—C_{14}$). К смеси 7,8 I и 31,3 тетрадецилового эфира I постепенно прибавляют 54,6 воды и в образовавшийся гель вносят р-р 0,5 салициловой к-ты, 0,6 ментола и 0,4 гелиотропина в 4,8 спирта. А. Травин

**35737 П. Способ получения олигодинамически действующих мазей и подобных им лекарственных форм** (Verfahren zur Herstellung therapeutisch anwendbarer, oligodynamisch wirkender Erzeugnisse, wie Salben u. dgl.) [Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler]. Пат. ФРГ 753891, 28.04.55

Способ изготовления указанных мазей, эмульсий, паст, пластырей и т. п. основан на применении $Ag_2O \cdot MnO_2$ (I), в качестве бактерицидного в-ва. Тонкоизмельченный носитель (силикагель, глина, активированный уголь, целлюлоза и т. п.) пропитывают р-ром Ag-соли (напр. $AgNO_3$), содержащим рассчитанное кол-во $KMnO_4$, и образовавшийся $AgMnO_4$ восстанавливают в I действием глюкозы или других альде-

[гл]идов и подобных им соединений. Если носитель применяют в крупнозернистой форме, полученный материал размалывают после пропитки. Кроме инертных материалов в качестве носителей применяют также глюкозу, молочный сахар, фибрин и т. д. Приготовленный таким образом порошок смешивают с основой препарата непосредственно (напр. 1 часть 10%-ного порошка на 9 частей мазевой основы) или предварительно растирают его с водн. и маслообразными жидкостями в присутствии защитного коллоида (таннин). А. Травин

35738 П. **Противозачаточные средства. Херbранд, Кюн, Вальдшмидт—Лейц** (Antikonzeptionsmittel. Herbrand Willy, Kühn Karl, Waldschmidt—Leitz Ernst). Пат. ФРГ 914541, 10.01.55

Предлагаемые средства, основаны на блокировании ферментативной системы, обусловливающей зачатие, при помощи эфиров целлюлозосерной к-ты, или тиомочевины, или ароматич. производных мочевины. Соединения эти вместе с разбавляющим и распределяющим носителем превращают в шарики, таблетки или пасты. Для приготовления эфира целлюлозосерной к-ты осторожно при хорошем охлаждении прикапывают 14 *мл* $ClSO_3H$ к 60 *мл* сухого пиридина в течение 30 мин., затем вносят 6 *г* высушенной в вакууме над $P_2O_5$ ваты и медленно нагревают на водяной бане. Когда вся целлюлоза перейдет в р-р и взятая проба покажет растворимость в воде, выливают в 100—200 *мл* $H_2O$, фильтруют и осаждают пиридиновую соль сульфированной целлюлозы добавлением 500—800 *мл* спирта. После многочасового стояния отсасывают и растворяют в 150—200 *мл* $H_2O$, прибавляют до сильнощел. р-ции NaOH и подвергают диализу. Диализат концентрируют в вакууме и осаждают 5-кратным кол-вом спирта. После длительной выдержки в холодном месте отсасывают и высушивают в вакуум-эксикаторе. Выход 12 *г*. О. Магидсон

35739 П. **Рентгеноконтрастное средство. Зутер, Цуттер** (Röntgenkontrastmittel. Suter Hans, Zutter Hans) [CILAG A.-G.]. Пат. ФРГ 929268, 23.06.55

Патентуются соединения общей ф-лы: 2′,4′,6′-$I_3C_6H_2$—O—R—COOH (R — алкил, оксиарил, циклоалкил, оксициклоалкил), в частности 1-фенил-1-(2′,4′,6′-трийодфенокси)-уксусная к-та (**I**), а также ее соли, в частности с органич. основаниями. 5,8 *г* Na растворяют в 400 *мл* абс. спирта и прибавляют 118 *г* 2,4,6-трийодфенола, нагревают до наступления прозрачности и при хорошем перемешивании в течение 30 мин. приливают 49,6 *г* α-хлоруксусноэтилового эфира; кипятят 15 час., охлаждают до 40°, отделяют кристаллич. этиловый эфир **I**, выход 70%, т. пл. 91—92°, белые иглы (из сп.). 77 *г* полученного эфира вносят в р-р 60 *г* NaOH в 600 *мл* 50%-ного спирта, кипятят 2 часа, сгущают в вакууме до помутнения и обработкой HCl выделяют масло, кристаллизующееся при стоянии; отфильтровывают, переосаждают из $NaHCO_3$ или перекристаллизовывают из спирта. Получают 70—80% **I**, т. пл. 172—173°. Na-соль ее малорастворима в воде, соли морфолина, диэтаноламина растворимы в воде свыше 30%. О. Магидсон

35740 П. **Рентгеноконтрастный препарат** (Produit contrastant pour rayons X.) [A. Wander A.-G.]. Франц. пат. 1063788, 6.05.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 14, 3209 (нем.)]

Препарат, состоящий из 120—180 ч. $BaSO_4$ и 2—8 ч. 2-фенил-3-(4′-окси-3′,5′-дийодфенил)-пропионовой к-ты, позволяет проводить исследование желудочно-кишечного тракта и желчного пузыря пациентов уже через 4—5 час. С. Бонгард

35741 П. **Способ приготовления противомалярийных фармацевтических препаратов** (Method of preparing a therapeutic agent effective against malaria) [American Home Products Corp.]. Англ. пат. 734397, 27.07.55

Препарат для лечения малярии состоит из очищ. NaCl, покрытой слоем противомалярийного органич. соединения, напр. 2,4-диамин-5-*п*-хлорфенил-этилпиримидина; 8-(4-амино-1-метилбутиламин)-6-метоксихинолина; 7-хлор-4-(4-диэтиламино-1-метилбутиламин)-хинолина, которые содержатся в пределах 1 : 500—5000 ч. от очищ. NaCl. Можно сначала пропитывать соль слоем воскоподобного материала, напр. полиэтиленгликолем с мол. в. > 1000, и затем покрывать противомалярийным соединением. Покрытие проводят в вращающемся сосуде, смачиванием столовой соли р-ром воска в органич. р-рителе, высушиванием, нанесением р-ра противомалярийной соли и повторным высушиванием. Ю. Вендельштейн

35742 П. **Способ получения производных карбостирила. Жерен** (Procédé de préparation de dérivés du carbostyrile. Gerrin F. J.) Франц. пат. 1039845, 9.10.53 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 25, 5852—5853 (нем.)]

Производные карбостирила получают конденсацией β-окси-ди- или β-окси-трикарбоновых к-т с ароматич. амином в присутствии катализаторов, которые образуются при действии неорганич. или органич. к-т на N-содержащие основания. Напр., приготовляют пасту из 1 ч. лимонной к-ты, 1 ч. анилина и 0,125 ч. катализатора и постепенно нагревают ее до 148—150°; продукт р-ции по охлаждении грубо измельчают и обрабатывают 0,475 ч. соды, растворенной в 2,4 ч. воды при 50—60°. Высушиванием образовавшейся губчатой массы при 120° получают светло-желтый порошок, содержащий 50—60% Na-соли 3,4-дигидро-4-карбокси-4-(N-фенилацетамид)-карбостирила. Na-соль применяют для терапевтич. целей. Ю. Вендельштейн

35743 П. **Способ приготовления желатиновых капсуль** (Gelatin capsule and method of making same) [Scherer Corp. R. P.]. Англ. пат. 715879, 22.09.54

Капсули готовят из смеси желатины и сорбита при соотношении 3 : 1—4 ч. воды. Сорбит может быть смешан с равным кол-вом пищевого масла (кукурузное, оливковое, земляного ореха, моно- и диолеат глицерина), пригодных для пищи сложных эфиров спирта, пропиленгликоля, полиэтиленгликоля, или полиоксиэтилен-20-сорбитана (**I**) (этиловый эфир олеиновой к-ты, пропиленгликолевый эфир лауриновой к-ты, триацетин, моноолеат **I**) или с 9-кратным кол-вом полиэтиленгликоля и его смесями, жидкими при т-ре капсулирования. В качестве уплотняющих в-в применяют пчелиный воск, полиоксиэтилен, этилцеллюлозу или мыла; капсули применяют для 3-метилпентинола. А. Травин

35744 П. **Хирургические повязки. Чанд** (Surgical dressings. Chand G.). Англ. пат. 723226, 2.02.55

Сухие, не скользящие, не прилипающие к ране и обладающие абсорбирующими свойствами хирургич. перевязочные материалы получают обработкой, напр., марли: 1) водн. эмульсией масла, жира или воска с стеаратом морфолина; 2) р-ром в органич. р-рителе масла, жира, воска, высшей жирной к-ты, соли ее с металлами, нерастворимой в воде, или в-ва, образующего пленку; 3) дисперсией металлич. соли высшей жирной к-ты в водн. эмульсии, как в 1-ом примере; 4) дисперсией металлич. соли высшей жирной к-ты в водн. р-ре казеина или латекса, приготовленного с помощью растворимого в воде масла, напр. лаурата полиэтиленгликоля или 5) водн. дисперсией образующего пленку в-ва, при конц-иях, образующих тонкое покрытие, непрерывность которого нарушается в процессе перевязывания. К эмульсиям, дисперсиям или р-рам можно добавлять антисептики, напр. сун-

цинимид-Hg или 5-аминоакридин, бриллиантовый зеленый и т. д., и (или) пропитывать марлю вязкими р-рами антисептиков (добавление метилцеллюлозы) и сушить. Покрытие состоит из олеатов или стеаратов Ca, Mg, Zn, Al, Cu, Hg или Pb, причем марлю пропускают через водн. р-р соединения металла и, после сушки, через р-р Na- или K-мыла или через дисперсию олеата или старата в воде и растворимом в воде масле, напр. лаурате полиэтиленгликоля или в водн. эмульсии масла, нефтяного геля, воска или высшей жирной к-ты. Ю. Вендельштейн

**35745 П. Способ получения терапевтически высокоактивных, легко ресорбируемых веществ со слабым раздражающим действием** (Verfahren zur Herstellung therapeutisch hochwirksamer gut resorbierbarer Substanzen geringer Reizwirkung) [Lecinwerk Ernst Laves]. Пат. ФРГ 900378, 28.12.53 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 37, 8683 (нем.)]

Растворенный в щелочи казеин вводят в р-цию с нерастворимыми в воде солями металлов, напр. фосфатом Ca, лактатом $Fe^{2+}$ или метафосфатом $Fe^{3+}$, предварительно переведенных в р-р прибавлением эквивалентного кол-ва к-ты. Можно также исходить из растворенного в к-те казеина, который вводят в р-цию обмена с солями металлов, растворенными в щелочах. Полученные осадки перерабатывают в таблетки. Ю. Вендельштейн

---

**См. также:** Общие вопр. 11526Бх. Органич. лекарств. в-ва 34279, 34287, 34312, 34319, 34339, 34341, 34343, 34350, 34381, 34396—39400, 34410, 34420, 34422, 34424, 34439, 34566; 10376Бх, 10826Бх, 11163Бх, 11383Бх, 11545Бх, 11575Бх, 11579Бх, 11581Бх, 11582Бх, 11607Бх. Алкалоиды 34524, 34767—34770; 10423Бх, 10957—10959Бх, 11557Бх. Глюкозиды 34775; 11595Бх, 11609Бх. Витамины 34527; 10375Бх, 10400Бх, 10409Бх, 10463Бх, 10629Бх, 10630Бх, 10797Бх. Гормоны 34515—34518; 10405Бх, 11606Бх. Антибиотики 34328—34532, 34534; 10831—10844Бх. Лек. в-ва из растений 10956Бх. Методы анализа 34669, 34734, 34771—34774

## ФОТОГРАФИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

Редактор *В. С. Чельцов*

**35746. Скорость растворения зерен галоидного серебра в проявителе. Джеймс, Ванселоу** (The rate of solution of silver halide grains in a developer. James T. H., Vanselow W.), Photogr. Sci. and Techn., 1955, **2**, № 4, 135—143 (англ.)

Описывается метод определения скорости растворения (СР) галоидного серебра в проявителях, основанный на том, что к галоидосеребряной эмульсии прибавляют золь серебра по Кери-Ли. Частицы золя служат центрами физ. проявления, проходящего за счет растворения галоидного серебра в проявителе. Если условия проявления выбраны так, что скорость восстановления $Ag^+$ велика по сравнению со скоростью накопления серебра у центров, то последняя определяется СР галоидного серебра. Исследовалось влияние $Br^-$ при конц-иях KBr до 200 *г/л* на СР зерен кинопозитивной эмульсии. СР достигает минимума при конц-ии KBr 0,2 *г/л* и повышается с увеличением его конц-ии. Тиоцианат значительно увеличивает СР галоидного серебра. Аммиак эффективнее, чем бромид, но менее эффективен по сравнению с тиоцианатом. β-Фенилэтил-α-пиколин несколько менее эффективен, чем аммиак и тиоцианат. Сульфит гораздо менее эффективен других р-рителей. Определение СР проводилось на бромосеребряной эмульсии, а также на бромохлоросеребряной, содержащей по 50% AgBr и AgCl. СР хлоробромосеребряной эмульсии не намного более, чем СР бромосеребряной эмульсии. СР для незадубленной бромосеребряной эмульсии приблизительно вдвое больше, чем в случае задубленной. Полученные результаты рассматриваются с точки зрения механизма проявления. Делается вывод, что растворяющее действие не имеет большого значения в отношении распространения проявления в глубину зерна, которое уже начало восстанавливаться в поверхностном проявителе или в высокоактивном проявителе, содержащем сульфит. При проявлении в активном метологидрохиноновом проявителе, содержащем тиосульфат, в значительной степени протекает процесс физ. проявления. К. Мархилевич

**35747. Тонкослойная пленка адокс — новое средство получения резких и мелкозернистых изображений. Швальберг** (Adox ohutkalvofilmiuusi tie teräviin ja hienorakeisiin kuviin. Schwalberg Bob), Tekn. maailma, 1956, **12**, № 7, 16—19 (фин.)

Описываются свойства двух новых мелкозернистых пленок с высокой разрешающей способностью — адокс KB 14 и адокс KB 17 фирмы Schleussner (ФРГ). Числа 14 и 17 соответствуют светочувствительности в градусах DIN и индексам 16 и 32 для экспозиметров по системе ASA. Особенность пленок — меньшая толщина эмульсионного слоя, равная $\sim {}^2/_3$ нормальной толщины. Автор произвел практич. испытание пленок адокс и ряда проявителей, а также для сравнения двух пленок — плюс X (кодак) и супрем (анско) посредством съемок различных сюжетов. Приводится характеристика семи проявителей как наиболее подходящих для пленок адокс: D-76, промикрола (Мей и Бекер), Р-60 фенидоногидрохинонового (Клейтон), микродола (Кодак), супер X-33, миникола (Эдвал) и проявителя неодин. Первые 6 проявителей дают хорошие результаты при соблюдении соответствующих условий проявления и с соответствующими по контрасту сюжетами. Особенно высокое качество изображений получается с проявителем неодин (Бейтлер), разработанным специально для пленок адокс и выпускаемым нем. фирмой Тетенал в двух видах — неодин синий и неодин красный, различающихся по контрастности проявления. Сенситометрич. характеристик пленок, за исключением светочувствительности, не приводится. К. Мархилевич

**53748. Будущее фотографических бессеребряных материалов. Милтон** (The future of non-silver photographic systems. Milton James), Brit. J. Photogr., 1956, **103**, № 5023, 418, 421 (англ.)

Дается характеристика некоторых фотографич. процессов по сравнению с обычным процессом с галоидными солями серебра главным образом в отношении светочувствительности и приводятся соображения о возможности замены обычных процессов электрофотографическими. К. Мархилевич

---

**35749 П. Способ удаления различных слоев с использованных пленок, особенно с отходов кинопленки на целлулоидной основе. Братринг** (Verfahren zur Entfernung aller Schichten von gebrauchten Filmen insbesondere von Celluloidfilmabfällen. Bratring Kurt). Пат. ФРГ 928809, 24.05.56

Способ основан на том, что горячие конц. р-ры едких щелочей растворяют и разрушают находящиеся на целлулоидной пленке слои, состоящие из белковых в-в, сложных эфиров целлюлозы и продуктов их омыления или разложения, причем в-во пленки не претерпевает нежелательных изменений; целлулоид лишь в незначительной степени изменяется с поверхности без ухудшения его качества. Предлагается технология использование изобретения для отмывки кинофильмов от эмульсионного слоя, всякого рода защитных лаков

и подслоя 30%-ным р-ром едкого натра (уд. в. 1,33) при т-ре 65—70°. В зависимости от степени дубления эмульсии и толщины слоя лака обработка продолжается 1—5 мин. Последующее промывание и сушка обработанного материала дает прозрачные р-ры в спиртоэфирной смеси. Б. Коростылев

**35750 П. Эмульсии для прямого получения позитива.** **Уорк** (Direct positive emulsions. Wark Homer Albert) [Sperry Rand Corp.]. Пат. США 2717833, 13.09.55

Патентуется усовершенствование процесса изготовления фотографич. эмульсий, для прямого получения позитивов, в котором светочувствительную галоидосеребряную эмульсию получают путем эмульсификации, первого созревания, студенения, резки, промывки, плавления и второго созревания. Усовершенствование состоит в том, что эмульсификацию проводят в присутствии растворимой соли металла VIII группы в кол-ве от 0,15 до 393 *мг* металла на 100 *г* Ag и основного N-содержащего комплексного соединения металла, а эмульсию выдерживают при pH 7 в процессе второго созревания. С. Бонгард

**35751 П. Способы нанесения слоев на ленты** (Methods of coating webs) [Kodak, Ltd]. Англ. пат. 726783, 23.03.55

Приводится схема устройства, посредством которого бумажная лента сматывается с подающего ролика, проходит по ведущим роликам и прижимается прижимным роликом к охлаждаемому водой металлич. хромированному барабану, на поверхность которого наносится из воронки тонкий слой водн. р-ра желатины и сапонина и охлаждается по мере вращения барабана; соединенные слои проходят вместе по малому участку барабана, затем отделяются от него и проходят по роликам в сушильное устройство. Вместо бумаги может применяться пленка или водонепроницаемая бумага, а вместо желатины в переносимом слое может быть применен водн. р-р поливинилового спирта, содержащий резорцин или α нафтол. Примеры хим. способов студенения: р-р поливинилового спирта, содержащий буру, подвергается действию $NH_3$-газа; эмульсия, содержащая желатину, подвергается студенению прибавлением формальдегида перед поливом и действием $NH_3$-газа на эмульсионный слой. На первый, легко отделимый от поверхности барабана слой может быть нанесен второй, отделяемый вместе с первым слоем. К. Мархилевич

**53752 П. Способ получения цианиновых красителей, легко растворимых в воде.** **Ристер** (Verfahren zur Herstellung leicht wasserlöslicher Cyaninfarbstoffe. Riester Oskar). Пат. ГДР 8202, 6.09.54

Способ получения водорастворимых цианиновых красителей для сенсибилизации эмульсий, в особенности для цветной фотографии, заключается в том, что на 2-метилпроизводные бензтиазола, бензселеназола, бензоксазола, бензимидазола, индоленина или хинолина, содержащие в бензольном ядре свободную первичную или вторичную аминогруппу, действуют

$C_5H_5\overset{+}{N}-CH_2CONH-$[бензтиазол]$-\overset{+}{N}-C_2H_5$ (S—C—CH=CHCH=C—S) $C_2H_5-N-$[бензтиазол]$-NHCOCH_2-\overset{+}{N}C_5H_5$ $3J^-$

с р-ром галоидангидрида ω-галоидалифатич. к-ты, содержащей ⩽ 3 атомов С. Ацильное производное нагревают с вторичным или третичным основанием, напр. пиридином, затем полученный продукт переводят в четвертичную соль и вводят ее в р-ции конденсации, обычные для синтеза цианиновых красителей. При этом могут быть получены карбоцианины, псевдоцианины, изоцианины, симметричные монометинцианины, стирилы, полиметинцианины с длинной цепью, а также родацианины и мероцианины. В частности, 1 моль хлористого 6-пиридинийацетиламино-2-метилбензтиазола нагревают сначала с 1,2 моля диэтилсульфата, а затем с 4 молями ортомуравьиноэтилового эфира в пиридине 3 часа при 110°. Добавлением KJ выделяют красно-фиолетовый краситель ф-лы I с максимумом сенсибилизации 603 *мμ*. А. Евдокимов-Скопинский

**35753 П. Изготовление фотографического материала** (Manufacture of photographic material) [Gevaert Photo-producten N. V.]. Англ. пат. 723019, 2.02.55

Патентуется способ изготовления фотоматериала для прямого позитивного процесса, отличающийся тем, что в галоидосеребряную эмульсию вводят восстановитель и соединение металла, более электроположительного, чем Ag, в кол-ве, достаточном для вуалирования эмульсии. Может быть добавлен также десенсибилизатор (I). Экспонирование проводят светом с длинами волн преимущественно от 4000 до 4800 A. Простое проявление приводит к образованию равномерного серого светофильтра. В качестве I применяют десенсибилизаторы с $NO_2$-группой, ациклич. и циклич. соединения с группировкой—S—S—CS— или соли Cu. Согласно примерам к AgBr, J-эмульсии добавляют 1) водн. р-ры $AuCl_3$ и $SnCl_2$ перед вторым созреванием и I (пинакриптол желтый) перед поливом; 2) р-ры этих солей перед первым созреванием и I [*бис*-2-(3-метил- 6-нитробензотиазол) -триметинцианинтолуолсульфонат] перед поливом; 3) р-ры $AuCl_3$ и гидразингидрата перед вторым созреванием и I (кристаллвиолет) перед поливом; 4) р-ры хлорпалладата аммония и $SnCl_2$ перед вторым созреванием и I (феносафранин) перед поливом. Восстановитель и соль металла могут быть введены в слой, соседний с эмульсионным, и в другие слои. С. Бонгард

**35754 П. Однопорошковые фотографические проявители** (Single powder photographic developers) [Kodak Ltd]. Англ. пат. 729862, 11.05.55

Патентуется проявитель в виде одной сухой смеси, содержащей органич. проявляющее в-во, пригодную для фотографич. целей щелочь (борат, сульфит или карбонат щел. металла) и в качестве стабилизатора борный ангидрид (I) вместе с относительно небольшим кол-вом фталевого ангидрида (II). Проявитель может содержать 0,5—3 вес. % I и 0,05—0,3 вес. % II. Содержание влаги в I не должно превышать 35 вес. %. В проявителях, описанных в примерах, применяется I с содержанием влаги не более 2%. С. Бонгард

**35755 П. Проявители для фотографических бумаг.** **Тауш** (Developers for photographic papers. Tausch E.) [Photographica Ges. für Photographische Industrie]. Англ. пат. 736123, 31.08.55

Патентуется проявитель для обработки фотобумаг, содержащий бесцветное флуоресцирующее органич. в-во (I), которое поглощает УФ-лучи от 3000 до 4000 A и флуоресцирует лучами зоны 4000—5500 A. I обладают субстантивным свойством к бумаге или нанесенным на нее слоям. Указаны много I, среди которых 4,4′-ди-(ациламино)-, 4,4′-ди(-уреидо)-, 4,4′-дитриазин-(1″,3″,5″)-ил-(2‴)-аминостильбены; несимметричные производные стильбена, напр., 4-уреидо-4′-ациламиностильбены и 4-[триазин-(1″,3″,5″)-ил-(2″)-амино]-4′-ациламиностильбены; α,β ди-[бензимидазолил-(2)]-этилены и 4,5-диарилимидазолоны-(2). Согласно примерам, α,β-ди-[(х)-сульфобензимидазолил-(2)]-этилен, Na-соль 4,4′-ди-(фенилуреидо)-стильбен-2,2′-дисульфокислоты или Na-соль 4,4′-ди-[4″-окси-6″-анилинотриазин-(1″,3″,5″)- ил-(2)- амино]-стильбен-2,2′-дисульфокислоты добавляют к метологидрохиноновому или цветному проявителю. С. Бонгард

**35756 П. Фотографические проявители в виде одного порошка** (Single-powder photographic developers) [Kodak Ltd]. Англ. пат. 725892, 9.03.55

Патентуется фотографич. проявитель (I) в виде одной сухой смеси, содержащей органич. проявляющее в-во и водорастворимую щелочь, включающую гидрат метабората Na (II) с содержанием ≥ 34,3% кристаллизационной $H_2O$. I может содержать в качестве стабилизатора борный ангидрид и антивуалирующее в-во. Пример. Тетрагидрат II высушивают на металлич. плите при 288° и в виде порошка вводят в смесь метола, гидрохинона, $Na_2SO_3$, бисульфата Na, KBr и борного ангидрида. В других примерах указано применение безводн. три-, ди- и моногидрата II. Можно сначала смешать стабилизатор и обработанный II, добавить проявляющее в-во, перемешать и затем ввести остальные составные части. Тетрагидрат II или частично высушенный продукт может быть перед сушкой смешан с другими в-вами, напр., $Na_2SO_3$; тетрагидрат II может также подвергаться сушке в атмосфере $CO_2$, $SO_2$, HCl, $CH_3COOH$ и NO.

С. Бонгард

**35757 П. Фотографические диазотипные процессы и материалы** (Photographic diazotype processes and materials) [Chemische Fabrick L. van der Grinten N. V.]. Англ. пат. 732424, 22.06.55

Патентуется диазотипный материал, содержащий полимер (I) сложного эфира метакриловой к-ты (с т. размягч. 70—80°) в виде водн. р-ра. I может быть введен в светочувствительное покрытие, но лучшие результаты получают, когда на поверхность подложки сначала наносят р-р I, а затем на сухой слой — водн. р-р диазосоединения (II). Диазотипные слои могут содержать: стабилизаторы (в-ва кислотной природы, тиомочевина); в-ва для образования слоя (желатина, гуммиарабик, изопропиловый спирт); пластификаторы (глицерин, полиэтиленгликоль); соли металлов (сульфаты Al, Ni, Zn) и в-ва, препятствующие образованию бахромы из жирных красок при выполнении рисунков на отпечатках с этого материала (симметричные дифенилгуанидины, ди-*о*-толилгуанидины). Р-ры I могут содержать дисперсию поливинилацетата или сложный эфир целлюлозы для лучшего нанесения их на подложку. В примерах указано применение двухкомпонентных смесей, содержащих соответственно двойную соль $ZnCl_2$ с *n*-диазодиэтил- или этилоксиэтиланилином и 2-диазонафтол-1,5-сульфокислоту для проявления $NH_3$-газом; I вводят в светочувствительную смесь. В других примерах в I изготовляют отдельным слоем, на который наносят однокомпонентный слой, содержащий *n*-диазо-2,5-диэтокси-(4′-этоксифенил)-4-бензолхлорид, двойную соль $ZnCl_2$ с *n*-диазо 2,5-диэтоксидифенилсульфидом и соответствующее β нафтильное производное. Также указано применение двойных солей $ZnCl_2$ с *n*-диазо-ди-*н*-бутиланилином, *n*-диазо-2,5-диэтоксибензанилином, *n*-диазоэтилбензиланилином и *n*-диазо-*о*-хлордиэтиланилином; *n*-диазодифениламинохлорида; *n*-диазо-2,5-диэтокси-(4′-метоксифенил)-бензолхлорида; *n*-диазо-2,5-диметокси-4′-метилдифенилсульфида; *n*-диазоэтилбензиланилиннитрата и -хлоростанната. Описано применение различных I. Хорошие результаты получены с сополимерами метилового эфира метакриловой к-ты и акрилонитрила. Худшие результаты получены с акриловым эфиром, поливинилацетатом, силикагелем, полистиролом и метакриловым эфиром с т. размягч. 40°.

С. Бонгард

**35758 П. Диазотипный светочувствительный материал. Нейгебауэр, Томанек, Боттгер** (Diazophotosensitive material. Neugebauer Wilhelm, Tomanek Martha, Bottger Hans) [Keuffel and Esser Co.]. Канад. пат. 517384, 11.10.55

Патентуется диазотипный материал, на подложку которого нанесен светочувствительный слой, содержащий азокомпоненту — 2,3-диоксинафталин-6-сульфокислоту или ее соли и диазосоединение *n*-диаминобензола (I). В качестве I применяют N,N-диалкил-*n*-диаминобензолы общей ф-лы $H_2NC_6H_4NR^1R^2$, где $R^1$ = *н*-1-пропил или *н*-1-пропил, замещ. $CH_3$, $C_2H_5$ или двумя $CH_3$-группами; $R^2 = CH_3$, *н*-1-пропил или *н*-1-пропил, замещ. $CH_3$, $C_2H_5$ или двумя $CH_3$-группами, а также указанные N,N-диалкил-*n*-диаминобензолы, замещ. в ядре, по крайней мере, одной алкильной или алкоксигруппой. Диазотипное изображение может быть получено при обработке экспонированного слоя, содержащего I, щел. р-ром указанной азокомпоненты; также названы I: 1-амино-4-N,N-дипропиламинобензол и 1-амино-4-N-метил-N-бутиламинобензол.

С. Бонгард

**35759 П. Устройство для проявления фотографической бумаги. Поп, Кристен** (Device for developing photo-reproductive paper. Paupe Bernard, Christen Henri) [La Cellophane.]. Канад. пат. 513954, 21.06.55

Компактное устройство для проявления светокопировальной бумаги $NH_3$-газом состоит из герметически закрытой камеры с двумя выступами, образующими щель для введения бумаги. По бокам щели имеется пара ведущих роликов для захвата бумаги, вводимой в щель. Ролики посредством упругого материала плотно прижаты к выступам, образующим щель, для предотвращения выхода аммиака из камеры. Внутри устройства имеется резервуар, из которого $NH_3$ поступает для проявления бумаги.

К. Мархилевич

**35760 П. Фотографический метод компенсации шкалы тонов. Чилдресс** (Photographic method of tonal scale compensation. Childres Clyde) [Jerome Flaz]. Пат. США 2737457, 6.03.56

Патентуется способ получения негатива с градацией тонов, дающей возможность печатью на обычном материале получить позитив с постоянным коэфф. контрастности по всей шкале тонов. Искажения шкалы тонов в позитиве состоят в уменьшении контраста в светах и тенях и в увеличении его в средних тонах. Контрасты в тенях уменьшаются вследствие влияния рассеянного света в камере, области недодержек негатива и области передержек позитива. Контрасты в сильных светах также уменьшаются вследствие области передержек негатива, области недодержек позитива и влияния рассеянного света при проекционной печати. Сущность способа состоит в том, что экспонированную пленку обрабатывают проявителем с цветной компонентой и получают изображение из Ag и красителя. Характеристич. кривая Ag-изображения имеет обычную форму и ограниченный прямолинейный участок. После фиксирования и промывания обрабатывают негатив субтрактивным ослабителем так, что из участков малых оптич. плотностей удаляется весь Ag, а в участках больших оптич. плотностей часть Ag остается. Остаточная характеристич. кривая изображения из Ag в сочетании с кривой изображения из красителя дает результирующую характеристич. кривую. При печати с полученного негатива на позитивном материале получается приблизительно прямолинейная характеристика фотографич. воспроизведения, т. е. одинаковый контраст по всей шкале тонов. Пример. Экспонированную пленку проявляют 10—15 мин. при 24° в проявителе: 2-амино-5-диэтиламинотолуолмонохлоргидрата 1 *г*, *n*-фенилендиамина 1 *г*, $Na_2SO_3$ безводн. 1 *г*, $Na_2CO_3$ моногидрата 95 *г*, KBr 2,5 *г*, воды до 1 *л*, к которому прибавляют р-р *n*-нитрофенилацетонитрила 0,03 *г*, ацетоацет-2-хлоранилида 0,1 *г*, метилового спирта 26 *мл*. Изображение получается желто-оранжевое. Пользуясь различными проявителями, можно получить изображение того или иного цвета в соответствии с особенностями позитивного материала. Для ослабления серебряного изображения рекомендуются запасный р-р А: $Na_2S_2O_3$ 50 *г*, $Na_2CO_3$ 17,3 *г*, воды до

1 *л*; запасный р-р Б: воды 1 *л*, $K_3Fe(CN)_6$ 5 *г*; рабочий р-р: 1 ч. А, 1 ч. Б и 1 ч. воды. Продолжительность ослабления 10 мин. Описаны дополнительные способы увеличения и уменьшения контраста в средних и больших плотностях негатива. Получение компенсационных негативных кривых и кривых улучшенного тоновоспроизведения иллюстрируется графиками.
К. Мархилевич

**35761 П. Получение цветных фотографических изображений** (Production of photographic multi-colour images) [Gevaert Photo-Producten N. V.]. Англ. пат. 731268, 8.06.55

Патентуется способ получения маскированных цветных фотографич. изображений. В многослойной пленке, содержащей компоненты цветного проявления в эмульсионных слоях, маскированные изображения получают путем проявления негативного изображения в цветном проявителе, не содержащем компонент, и селективного реэкспонирования (вторичного экспонирования) эмульсионных слоев во время цветного проявления. Фотоматериал может быть извлечен из проявителя, реэкспонирован и снова погружен в цветной проявитель; в этом случае возможно короткое промывание материала перед реэкспонированием, которое можно также проводить во время промывания. Если фотоматериал имеет «естественный» порядок слоев (верхний сине-, средний зелено- и нижний красночувствительный слои с компонентами, образующими красители дополнительного цвета к зоне чувствительности слоя; желтый фильтровый слой между верхним и средним эмульсионными слоями), то реэкспонирование пленки зелеными лучами проводят с тыльной или с фронтальной и тыльной сторон и красными лучами — с фронтальной стороны. Если верхний слой очувствлен к зеленой, средний — к красной и нижний — к синей зонам спектра, то фотоматериал реэкспонируют синими и красными лучами с фронтальной стороны и зелеными — с тыльной стороны. С. Бонгард

**35762 П. Амиды 1-нафтол-2-карбоновой кислоты в качестве компонент цветного проявления. Уэйсбергер, Салминен, Виттум** (1-naphthol-2-carboxylic acid amide couplers for color photography. Weissberger Arnold, Salminen Ilmari F., Vittum Paul W.) [Canadian Kodak Co., Ltd]. Канад. пат. 518196, 8.11.55

Патентуются галоидосеребряные эмульсии, содержащие в качестве компонентов цветного проявления производные амида 1,2-оксинафтойной к-ты ф-лы $C_{10}H_5(OH)(n\text{-}Z)$ [$o$-$CONH-(CH_2)_n-(NHCOCH_2)_y-O-$ $-C_6H_3(o\text{-}R)(n\text{-}R')$] (I), где Z — H или Cl, R и R′ — алкил с 1—5 атомами C; *n* — от 2 до 4, *y* — 0 или 1. Особо указаны I, в которых а) *y* — 0; б) *y* — 0, *n* — 4; в) Z — H, *n* — 4, *y* — 0, R и R′ — $C_5H_{11}$. С. Бонгард

**35763 П. Удаление пятен в цветной фотографии** (Stain removal in colour photography) [Agfa A.-G. für Photofabrikation]. Англ. пат. 736881, 14.09.55

Патентуется способ удаления пятен, образующихся в цветном фотографич. изображении при р-ции фенольных оксигрупп красителя с тяжелыми металлами (напр., Fe), присутствующими в обрабатывающих р-рах или промывной воде. Пятна удаляют при обработке изображения водн. р-ром полифосфорной к-ты или комплексообразующей органич. карбоновой к-ты, а также их водорастворимых солей. Таким же способом удаляют пятна берлинской лазури, образующиеся при отбеливании $K_3Fe(CN)_6$ изображений, загрязненных частичками окислов Fe. В-вами, обладающими большим сродством к тяжелым металлам, чем феноксигруппы, являются полифосфорные к-ты, винная, лимонная, ди- и тиодигликолевые к-ты, а также поликарбоновые к-ты, содержащие аминогруппу, напр., этилен-*бис*-(иминодиуксусная к-та), триметиламино-α,α′,α″-трикарбоновая к-та, а также 1,2-диамино-4-метилциклогексан-N,N′-пропилен-1,2-диамино-, диизопропилендиамино- и 1,3-диаминопропан-2-ол-тетрауксусная кислота. Указано применение Na-гексаметафосфата.
С. Бонгард

---

**См. также:** Основа пленок 35871. Фотографич. чувствительность 34040. Сенсибилизация 34041.

## ДУШИСТЫЕ ВЕЩЕСТВА. ЭФИРНЫЕ МАСЛА. ПАРФЮМЕРИЯ И КОСМЕТИКА

Редактор *В. Н. Белов*

**35764. Эфирные масла и природные душистые материалы. Стовс** (Essential oils and natural perfume materials. Stoves J. L.), Perfum. and Essent. Oil Rec., 1954, 45, № 10, 330—333 (англ.)

**35765. Перечень душистых растений Французской Гвинеи. Жоли** (Inventaire de la flore odorante de la Guinée française. Joly R.—L.), Inds parfum., 1956, 11, № 10, 378—380 (франц.)

**35766. Эфирное масло лаванга из Новой Гвинеи. Спон, Спрейт** (Lawang-olie van Nieuw-Guinea. Spoon W., Spruit D.), Chem. weekbl., 1956, 52, № 30, 580—583 (голл.; рез. англ.)

Масло коры лаванга [деревья, рода *Cinnamomum* (сем. *Lauraceae*), произрастающие на Молуккских о вах и в Западной части Новой Гвинеи] применяется местными жителями как лекарство и инсектицид. Показано, что, по-видимому, существует, по крайней мере, 3 типа лаванга, масло которых содержит только эвгенол (80—100%), смесь эвгенола и сафрола или только сафрол. Масло, содержащее как основную часть эвгенол, может быть использовано наряду с гвоздичным. А. Баскакова

**35767. Состав эфирного масла древесины *Chamaecyparis pisifera* Endl. Накацука, Хиросэ** (Composition of essential oil from the wood of *Chamaecyparis pisifera* Endl. Nakatsuka Tomoichiro, Hirose Yoshiyuki), 日本林學會誌, Нихон рингаккай си, J. Japan Forest Soc., 1955, 37, № 10, 425—453 (англ.)

Изучен хим. состав масла, полученного из древесины *Chamaecyparis pisifera* Endl. перегонкой с паром. Выход масла 0,27% (на сухое в-во), $n^{15}D$ 1,5095, $d_4^{12}$ 0,9245, $[\alpha]^{12}D$ + 22,8°, кислотное число 0,52, эфирное число (ЭЧ) 8,04, ЭЧ после ацетилирования 37,29. Найдено, что основными компонентами М являются *d*-кадинен и *l*-кадинол. Н. Любошиц

**35768. Исследование красной мяты («бэнихакка»). Нагасава** («紅薄荷» の研究·長澤徹), 香料, Корё, 1954, № 29, 18—30 (япон.)

**35769. Развитие химии мяты с промышленной точки зрения. Ито** (工業的にみた «はつか» 化學の動向·伊藤昌明), 香料, Корё, 1955, № 35, 10—13 23 (япон.)

**35770. Производство мятного масла в настоящее время. Ито, Кавахара** (ハッカ工業の現況·伊藤昌明, 川原鳳策), 化學と工業, Кагаку то когё, 1954, 7, № 2, 76—81 (япон.)

**35771. Естественные ароматические вещества земляники. Джейкобс** (Natural strawberry flavor components. Jacobs Morris B.), Amer. Perfumer and Arom., 1956, 68, № 2, 53, 55—56 (англ.)

Приведены краткие литературные данные по изучению качеств. состава ароматич. в-в различных сортов плодов и листьев земляники. Всего найдено 34 в-ва. Сообщается о промышленном получении натуральной земляничной эссенции, аромат которой в 89—108 раз превосходит по силе аромат свежего натурального земляничного сока. Т. Сабурова

**35772. Запах земляники. Джейкобс** (Strawberry flavors. Jacobs Morris B.), Amer. Perfumer and Arom., 1956, 68, № 3, 61, 62, 65 (англ.)

Обзор существующих рецептур пищевых отдушек с запахом земляники. Среди отдельных компонентов особенно отмечается этиловый эфир фенилглицидной к-ты, известный под названием «альдегид $C_{16}$». Е. Смольянинова

**35773. Сырье для химической промышленности синтетических ароматических веществ. 6. Мятное масло. 7. Рафинированные масла губоцветных и масла эвкалиптов. 8 и 9. Рафинированные масла хвойных растений. 10. Бензол. Кацурадзю** (原料を中心とした合成香料化學·六·薄荷油·七·唇形科の諸精油及びユーカリ油·八·針葉樹の精油·九·針葉樹の精油(承前)·一〇·ベンゾ一ル·桂樹日出雄), 香料, Корё, 1953, № 24, 16—33; № 25, 24—35; 1954, № 28, 16—26; № 30, 16—24, 27—36; № 33, 16—31 (япон.)

**35774. Обнаружение душистых веществ с помощью *n*-диметиламинобензальдегида. Хоригути** (パラ·ヂメチル·アミノベンザルデヒドに依る香料の檢出, 堀口博), 香料, Корё, 1954, № 30, 8—10 (япон.)

**35775. Применение хроматографии в рафинировании масел и в производстве душистых веществ. Кацура** (精油·香料に應用されたクロマトグラフイー·桂重雄) 香料, Корё, 1954, № 32, 20—27, 12 (япон.)

**35776. Спирт и парфюмерные товары.**— (化粧品とアルコール), 醱酵協會誌, Хакко кёкайси, J. Ferment. Assoc., 1955, 13, № 1, 38—40 (япон.)

**35777. Химия и парфюмерия. О применении в парфюмерии изомерных иронов. Нав** (Chemie und Parfümerie: Beitrag zur Verwendung von isomeren Ironen in der Parfümerie. Naves Y.-R.), Fette. Seifen, Anstrichmittel, 1954, 56, № 8, 614—618 (нем., рез. англ., франц., исп.)

Обзор. Библ. 28 назв.

**35778. Отдушки для мыл. Коямa** (石鹼の香料について·小山常正), 香料, Корё, 1953, № 25, 10—17 (япон.)

**35779. К вопросу о введении душистых веществ в туалетное мыло. Штейн** (Cu privire la parfumarea săpunu'ui de toaletă. Stein Sandu), Rev. ind. aliment. prod. vegetale, 1955, № 5, 11—13 (рум.)

Описаны свойства натуральных и синтетич. в-в, используемых в качестве отдушек для туалетных мыл, и изменения, положительного и отрицательного характера, которые они вызывают в мылах под влиянием разных факторов (свет, воздух, теплота, наличие тех или иных в-в в составе мыла и т. д.). А. Марин

**35780. Полуацетали в альдегидном комплексе. Вебер** (Halbacetale in Aldehydkomplexen. Weber Wilhelm), Parfüm. und Kosmetik, 1956, 37, № 10, 536, 538 (нем.)

Так как полуацетали имеют более приятный запах, чем сами альдегиды, предложено в парфюмерные композиции вводить альдегидные комплексы, для приготовления которых к альдегидам добавляют спирты. Смесь оставляют на день для более полного образования ацеталей, затем добавляют нейтр. часть комплекса (ацетаты или др. эфиры). Приведены две рецептуры комплексов. С. Корэ

**35781. Поведение душистых веществ в растворах эфиров тиогликолевой кислоты в средствах для мытья волос. Сагарин, Болсам** (The behavior of perfume materials in thioglycolate hairwaving preparations. Sagarin Edward, Balsam Marvin), J. Soc. Cosmetic Chemists, 1956, 7, № 5, 480—486 (англ.)

Изучено поведение ~ 200 различных душистых в-в в р-рах эфиров тиогликолевой к-ты, применяемых для уничтожения неприятного запаха в средствах для мытья волос (результаты приведены в таблице). Н. Вольфензон

**35782. Жирные кислоты и их производные в косметике. Бабаян** (Fatty acids and derivatives in cosmetics. Babayan Vigen K.), J. Soc. Cosmetic Chemists, 1956, 7, № 3, 225—233 (англ.)

Рассмотрено применение жирных к-т и их производных в косметич. изделиях. Библ. 31 назв. И. Вольфензон

**35783. Применение новых веществ в косметике. Майер** (Völlig neue Wege in der Kosmetik. Meyer G.), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1954, 80, № 9, 236 (нем.) См. также РЖХим, 1954, 20885.

**35784. Жидкие кремы типа «масло в воде», получаемые с помощью электронейтральных эмульгаторов. Термансен** (Emulsionskraemer af typen o/v fremstillet med elektroneutrale emulgatorer. Termansen J. B.), Arch. pharmaci og chemi, 1954, 61, № 10, 309—335 (дат.)

**35785. Некоторые опыты и замечания по исследованию продажных средств защиты от солнечных лучей. Шульц** (Einige Versuche und Bemerkungen zum Problem der handelsüblichen Lichtschutzmittel. Schulze Rudolf), Parfüm. und Kosmetik, 1956, 37, № 7, 365—372 (нем.)

Подробно описаны продажные средства защиты от воздействия солнечных лучей, предохраняющие от получения ожогов при принятии солнечных ванн. Обсуждаются сравнительные характеристики этих препаратов и различные вопросы, касающиеся биологич. воздействия солнечных лучей. Библ. 71 назв. Л. Шулов

**35786. Способность уроканиновой кислоты, найденной недавно в поте человека, предохранять кожу от солнечных лучей. Женишек** (Der «Sunscreening» — Effekt der Urocaninsäure, eines neuentdeckten Bestandteiles des menschlichen Schweisses. Zenisek Antonin), Parfüm. und Kosmetik, 1956, 37, № 7, 350—351 (нем.; рез. англ., франц.)

Показано, что кожу человека предохраняют от действия солнечных лучей не только эпидерма, пигменты кожи и частично тонкий слой желез, но и уроканиновая к-та, найденная недавно в поте. Указано, что эту к-ту можно вводить в состав косметич. кремов. С. Корэ

**35787. Средства для ухода за кожей головы и волосами. Бёсс** (Kopf- und Haarpflegemittel. Böss Julius), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1955, 81, № 1, 11; № 2, 40; № 3, 62; № 4, 91—92; № 5, 119—120; № 6, 145—146 (нем.)

Обзор патентов, касающихся средств и методов завивки волос. См. РЖХим, 1957, 9754. Н. Любошиц

**35788. Изучение систем Cu-хлорофилин — душистые вещества. Хейнер** (Studies of copper chlorophyllin-odorant systems. Heiner R. M.), Science, 1954, 119, № 3096, 609—610 (англ.)

Изучен механизм дезодорирующего действия K-Cu-хлорофилина (I). Показано, что адсорбция на I представляет собой и физ. и хим. адсорбцию. Физ. адсорбция подчиняется ур-нию Лангмюра. Н. Соловьева

**35789. Хлорофилл, как дезодорант. Йоханидес** (Klorofil kao dezodorans. Johanides Aleksandar), Kemija u industriji, 1954, 3, № 4, 128—130 (сербо-хорв.)

**35790. Борьба с себорреей головы и связанными с ней расстройствами. Льюбау** (The management of seborrea capitis and associated disorders. Lubowe Irwin I.), Soap, Parfum. and Cosmetics, 1954, 27, № 6, 621—623 (англ.)

**35791. Реология в косметической химии. Рюмеле** (Rheology and the cosmetic chemist. Ruemele T.),

Perfum. and Essent. Oil Rec., 1955, **46**, № 6, 197—199 (англ.)

**35792. Выделение тиогликолевой кислоты и тиоглицерина в препаратах для холодной завивки. Хёгль, Хельхаммер** (Unterscheidung von Thioglycolsäure und Thioglyzerin in Präparaten zur Herstellung sog., «Kaltdauerwellen». Högl O., Hellhammer D.), Mitt. Gebiete Lebensmitteluntersuch. und Hyg., 1956, **47**, № 1, 52—65 (нем.; рез. англ., франц.)

Рассмотрены физиологич. свойства тиогликолевой к-ты и тиоглицерина. Описано выделение тиоглицерина из тиогликолевой к-ты методом электрофореза на бумаге, позволяющим обнаружить 1% тиоглицерина в присутствии 6—7% тиогликолевой к-ты. Разделить эти в-ва можно способом хроматографии на бумаге, но результаты этого метода хуже, чем полученные электрофорезом. И. Милованова

---

**35793 П. Водорастворимые поверхностноактивные душистые вещества. Цудзи, Найто** (Surface-active watersoluble perfumes. Tsuji Susumu, Naito Tadayuki). Япон. пат. 450, 29.01.54 [Chem. Abstrs., 1954, **48**, № 22, 14134 (англ.)]

Душистые в-ва (напр., линалоол, гераниол, цитронеллол, борнеол, эвгенол, ментол, тимол, а также капроновая, каприновая, валериановая к-ты) конденсируют и полимеризуют с окисью этилена и получают водорастворимые душистые в-ва. Их смешивают с нерастворимыми душистыми в-вами (гераниол, линалоол, ванилин, гелиотропин, ионон, тимол, кумарин). Ф. Неволин

**35794 П. Твердые духи. Шапюи** (Parfum solide. Chapuis Edmond-Henri). Франц. пат. 1110396, 13.02.56

Для промышленного произ-ва предложено изготовлять духи, в которых эфирные масла растворены в гидрированном масле с т. пл. > 45°. Напр., можно применять гидрированное касторовое, рапсовое, пальмовое, арахисовое или соевое масла, гидрированные жиры морских животных, рыбьи жиры, конский и говяжий жир. 500 *г* гидрированного касторового масла с т. пл. 55° нагревают до 70°, затем вводят в него 350 *г* эфирных масел и выливают смесь в формы, напр. в формы для губной помады. После охлаждения получают твердые палочки, которые при натирании кожи дают такой же эффект, что и жидкие духи, но они удобнее в обращении и лучше сохраняются, так как исключена возможность испарения р-рителя. В. Красева

**35795 П. Метод и растворы для перманентной завивки волос. Мак-Доно** (Permanent waving solutions and method. McDonough Everett G.) [Tide Water Patent Development Co. Inc.]. Пат. США 2736323, 28.02.56

Патентуется состав для завивки волос, представляющий собой водн. р-р меркаптана (меркаптоуксусной, меркаптопропионовой, меркаптомасляной или меркаптокапроновой к-ты; конц-ия 2—10%) и щел. в-ва, имеющего константу диссоциации $\leqslant 5 \cdot 10^{-3}$ (предпочтительно $10^{-5}$), напр. гидроокись аммония с конц-ией последнего, обеспечивающей pH р-ра 7—9,5 (предпочтительно 9,2). Пример: меркаптоуксусной к-ты 10 *г*, гидроокиси аммония 10 *мл*, воды 100 *мл*. Такой р-р может быть применен для холодной завивки. Для завивки с применением нагревания содержание меркаптоуксусной к-ты уменьшают до 2—3,3 *г*. Состав не имеет неприятного запаха и каких-либо токсич. или раздражающих свойств, а также не оказывает вредного действия на структуру волос во время процесса завивки и при т-рах, допустимых для кожи головы. М. Стребейко

**35796 П. Дезодорирующая жевательная резина. Сканлан** (Deodorant gum. Scanlan James J.) [American Chicle Co.]. Канад. пат. 518372, 8.11.55

Кусочки жевательной резины (1,6 *г*) покрыты леденцовым слоем, содержащим химически активный дезодорант: эмульсия алкиларилсульфоната ~ 0,002 *г* (0,0001—0,025 *г*) и глицериды масел и жиров ~0,0006 *г* (0,001—0,1 *г*). О. Сладкова

---

**См. также:** Хим. исслед. лемонграсса 34493. Терпены 34493—34496. Вещества из полыни 34499. Исслед. смолы корней 34641. Изучению кудрявой мяты 10964Бх. Эфирное масло и изулен 10965Бх. Крем для защиты от насекомых 35006

## КАУЧУК НАТУРАЛЬНЫЙ И СИНТЕТИЧЕСКИЙ. РЕЗИНА

Редактор *Д. М. Сандомирский*

**35797. Массовое производство метеорологических баллонов. Кейси** (How Dewey and Almy Chemical Company mass produces weather balloons. Casey Francis B.), Rubber Age, 1956, **79**, № 3, 452—454 (англ.)

Для массового произ-ва баллонов разработан автоматизированный процесс с применением ребристых форм для макания, размеры которых в 4 раза меньше, чем баллонов. Формы погружают в р-р коагулянта, сушат и переносят в латексную смесь. Погружение форм в латекс и вынимание их производят автоматически по определенному циклу; образовавшийся гель на форме проходит автоматизированную, непрерывную отмывку, после чего его вручную снимают с формы и тщательно осматривают. После дополнительной промывки и опудривания снаружи и внутри гель подают в сушильные башни, где помещают на конвейер, раздувают при 21° и относит. влажности воздуха 50% до заданной величины, сушат при 38° и влажности воздуха 20—30% и после выпуска воздуха вулканизуют, осматривают и упаковывают. Раздувку и сушку производят в сушильных башнях, разделенных на 2 отделения с абсорбционными установками для кондиционирования воздуха. Месячная производительность установки 1 250 000 шт. шаров с разрывным диам. 56 *см*, 172 500 с разрывным диам. 230 *см* и 17 500 с разрывным диам. 880 см. Ю. Дубинкер

**35798. О применении и свойствах смесей цемента с натуральным и синтетическим латексами. Дарнод** (Información sobre aplicaciones y propiedades de mezclas de cementos con látex naturales y sintéticos. Darnaude N.), Rev. plást., 1956, **7**, № 39, 156—161 (исп.)

Обзор. З. Б.

**35799. Сравнение методов ускоренного старения латексной губки. Роджерс, Хейнеман** (Comparison of methods of accelerated aging of latex foam rubber. Rogers T. H., Heineman H. H.), Rubber World, 1954, 130, № 4, 502—506 (англ.)

**35800. Изменения эластомеров под действием радиации $Co^{60}$. Геман, Хобс** (Changes in elastomers due to radiation from cobalt-60. Gehman S. D., Hobbs L. M.), Rubber World, 1954, **130**, № 5, 643—646 (англ.)

**35801. Реакция натурального каучука с фтористоводородной кислотой. Том** (Reaction of natural rubber with hydrofluoric acid. Tom D. H. E.), J. Polymer Sci., 1956, **20**, № 95, 381—386 (англ.; рез. франц., нем.)

При взаимодействии HF с НК в р-ре бзл., толуола или ксилола одновременно протекают р-ции замещения и циклизации. Снижение т-ры подавляет последнюю р-цию, так что при —15° в р-ре ксилола получаются продукты, содержащие 65—70% двойных свя-

зей, насыщенных HF. Характер рентгенограммы указывает на отсутствие кристалличности в продукте. Нагревание в вакууме 14 час. при 100° не приводит к уменьшению содержания F при условии полного отсутствия HF или других сильных к-т, т. е. продукт является достаточно термостойким. Сажевые резины из продукта взаимодействия НК с HF, вулканизованные S и сантокюром 30 мин. при 142°, по физ.-мех. свойствам незначительно уступают резинам из НК, но превосходят их по стойкости к набуханию в углеводородах. Резины из продукта взаимодействия НК и HF обладают также высоким сопротивлением озонному растрескиванию, низким поглощением $O_2$ (0,056 *см³/г час* при 100° и 1 *атм* $O_2$ по сравнению с 0,18 *см³/г час* для резин из НК) и низкой газопроницаемостью (3% от газопроницаемости НК). Однако материал имеет высокую т-ру хрупкости (—5°) и потери эластичности (10°). И. Туторский

**35802. Исследования окисленного каучука. III. Спектр поглощения инфракрасных лучей. Ямато, Томита, Хара** (酸化ゴムの研究.第3報.赤外線吸收スペクトルについて.大和達實,富田義一,原悟),日本ゴム協會誌, Нихон гому кёкайси, J. Soc. Rubber. Ind., Japan, 1954, **27**, № 8, 490—493, 549 (япон.; рез. англ.)

При помощи ИК-спектров поглощения изучались процессы, происходящие при окислении р-ров расплавленного сырого каучука в толуоле в присутствии олеата Co и без него. В процессе окисления определялись вязкость, йодное число (ЙЧ) и коэфф. преломления. Существенной разницы между окисленными сырым и расплавленным при 190° каучуком и окисленным на воздухе при 80° не обнаружено. Кол-во групп OH, COOH, CO и CHO, определенное по полосам поглощения 2,8—2,9 μ, 5,71—5.98 μ и 7—10 μ, возрастает при увеличении продолжительности окисления (вплоть до 30 час.); число атомов H сначала уменьшается, а затем возрастает. ЙЧ непрерывно убывает. В начале окисления $O_2$ реагирует с α-метиленовыми группами с образованием групп OOH и OH и увеличением числа радикалов CO, а ЙЧ остается постоянным. В дальнейшем в каучуке возникают связи эфирных групп с эпоксидными и эфирными с образованием эфирных мостиков. Сшивка каучука начинается с образования свободных радикалов. Часть II см. J. Soc. Rubber Ind., Japan, 1952, **25**, 492 Е. Покровский

**35803. Исследование холодной вулканизации каучука. II. Разрушение вулканизатов и его предотвращение. III. Соотношение между связанной серой и физическими свойствами вулканизатов, полученных в растворах одинаковой концентрации, но с разным временем вулканизации. Одзава** (ゴムの冷加硫に關する研究.第2報.冷加流ゴムの劣化とその防止について.III.同一濃度の冷加流液に於て加流時間を變えた場合の結合硫黄—物理的性質の關連性.小澤信俊),日本ゴム協會誌, Нихон гому кёкайси, J. Soc. Rubber Ind., 1956, **29**, № 6, 470—474, 524 (япон.; рез. англ.)

*Часть I.* Вулканизаты (В), полученные с $S_2Cl_2$, содержат 50% связанной S в виде тиокетонов. Обработка их гидразингидратом ведет к образованию кетадиновых мостичных связей и значительно усиливает Б и увеличивает сопротивление разрушению.

*Часть II.* Сравнивали изменение физ.-мех. свойств и содержание тиокетонной S при хранении необработанных и обработанных гидразином В в темноте, на свету и при нагревании. Быстрое разрушение необработанных В происходит вследствие наличия тиокетонной S и перехода ее в мостичную.

*Часть III.* С увеличением кол-ва мостичной S заметно повышается модуль, сопротивление разрыву проходит через максимум, а затем быстро падает. Часть I см. J. Soc. Rubber Ind., 1950, **23**, 62. В. Шершнев

**35804. Исследование холодной вулканизации. 1. Скорость реакции в начальной части холодной вулканизации $S_2Cl_2$. Нисимото, Йосикава. 2. Поглощение кислотных газов каучуковым листом. Нисимото** (冷加硫に關する研究.第1報.冷加硫に於ける反應の初期速度について.西本秀雄,吉川勝郎.第2報.酸性ガス發生について.西本秀雄),日本ゴム協會誌, Нихон гому кёкайси, J. Soc. Rubber Ind, 1956, **29**, № 7, 542—545, 546—550 (япон.; рез. англ.)

*Часть I.* Исследовалась р-ция $S_2Cl_2$ (I) в разб. бал. р-ре с каландрованным каучуковым листом при 20, 30 и 40°. Эта р-ция может быть разделена на две стадии: 1) поглощение I каучуком и 2) участие поглощенной I в структурировании. 1-я стадия является р-цией нулевого порядка, и скорость ее определяется степенью диспергирования I в каучуке; ход р-ции во 2 ой стадии не соответствует простой р-ции 1-го порядка, как в случае тепловой вулканизации, и эта р-ция является скорее автокаталитической. Кол-во поглощенной каучуком I и модуль (M), находятся в логарифмич. зависимости. Скорость поглощения I и M увеличиваются с повышением т-ры.

*Часть II.* Вулканизованный I каучук промывают слабой водн. щелочью ($NH_3$ или $NaHCO_3$). При этом образуются HCl, $SO_2$, $H_2S$, что заставляет учитывать невозможность полного устранения этих газов простой нейтр-цией щелочью. Определено при различных т-рах и конц-иях кол-во поглощенных каучуком газов и зависимость его от условий отмывки. Лучшим путем для отмывания газов является применение подходящих детергентов. З. Нудельман

**35805. Действие озона на вулканизаты каучука. Бакли, Робисон** (Ozone attack on rubber vulcanizates. Buckley D. J., Robison S. B.), J. Polymer Sci., 1956, **19**, № 91, 145-158 (англ.; рез. франц., нем.)

Действие $O_3$ на растянутый бутилкаучук (I), разной степени непредельности, приводит к растрескиванию образца, сопровождающемуся увеличением его длины и уменьшением напряжения. Первоначальное резкое удлинение образца вызвано взаимодействием $O_3$ с двойными связями каучука, расположенными на его поверхности, при дальнейшем озонировании участвуют и глубинные двойные связи, т. е. процесс связан с образованием новой поверхности в виде трещины. Поскольку действие $O_3$ связано с хим. р цией, протекающей на поверхности, то помимо непредельности, важным фактором является газопроницаемость каучука (небольшая в случае I). В связи с этим вводится понятие «глубины поверхности», определяемой как число мол. диаметров, перпендикулярных к поверхности, которые подвергаются действию $O_3$ до начала объемной диффузии. Степень растрескивания прямо пропорциональна квадрату времени озонирования, а скорость процесса пропорциональна $[O_3]^2$ в области $>$ 0,03—0,2 об.% $O_3$. На скорость растрескивания оказывает влияние растяжение образца и связанные с этим явления релаксации и распределения напряжений, хотя хим. действие $O_3$ на I не зависит от напряжений в образце. Присутствие пластификатора (диизооктилсебацината) повышает эффективность действия $O_3$, а вулканизация снижает ее, что связано с возникновением местных уплотнений вокруг узла сетки и значительным падением содержания непрореагировавших двойных связей. Малейшая перевулканизация приводит к усилению растрескивания. Н. Платэ

**35806. Разбавители водной фазы при эмульсионной полимеризации синтетического каучука. Хауленд, Рейнолдс, Браун** (Aqueous phase diluents in emulsion polymerization of synthetic rubber. Howland L. H., Reynolds J. A., Brown R. W.), Industr. and Engng Chem., 1953, **45**, № 12, 2738—2742 (англ.)

**35807. Получение силиконового каучука с требуемыми электрическими свойствами. Нобл, Лупфер** (Tailoring of silicone rubber to meet electrical requirements. Noble M. G., Lupfer D. A.), Rubber World, 1954, 131, № 1, 71—75 (англ.)

**35808. Исследование силиконового каучука. Вик, Диц** (Erfahrungen mit Siliconkautschuk. Wick Manfred, Dietz Wolfgang), Kautschuk und Gummi, 1954, 7, № 10, WT 222 — WT 228 (нем.)

**35809. Полиуретановые эластомеры как материалы для резинотехнических изделий. Гейтс, Ларсон** (Polyurethane rubber as a material of construction. Gates G. H., Larson W. M.), Paper. Amer. Soc. Mech. Engrs, 1956, № SA 55, 1—3; Mech. Engng, 1956, 78, № 11, 1016—1018 (англ.)

Обзор основных физ.-мех. свойств полиуретановых резин и губок. Ю. Дубинкер

**35810. О взаимной растворимости полимеров. 1. Физико-механические свойства резин, полученных на основе комбинации различных каучуков. Комская Н. Ф., Слонимский Г. Л.**, Ж. физ. химии, 1956, 30, № 7, 1529—1536

Исследованы физ.-мех. свойства резин, полученных из НК, СКБ, СКС 30, СКС-10 и СКН-18 Резины, изготовленные из комбинаций СКС-30 с СКБ и СКН-18 с СКБ, характеризуются появлением на графиках зависимости свойств от соотношения каучуков (К) максимумов или минимумов. Для других смесей подобных аномалий не наблюдается (в очень слабой форме они выражены также для смеси СКН-18 и СКС-30). Найденные аномалии не связаны с условиями приготовления и ингредиентами, вводимыми в К, но определяются свойствами самих К. Предполагается, что аномальное поведение некоторых смесей обусловлено ограниченной взаимной растворимостью смешиваемых К; при принудительном смешении на вальцах К не могут разделиться на две фазы в макроскопич. объемах в силу высокой вязкости системы и разделяются на фазы в чрезвычайно малых объемах. Полученная микронеоднородная резиновая смесь фиксируется в таком состоянии при вулканизации. Микронеоднородности обусловливают аномалии механич. свойств полученных резин. Размеры неоднородностей, очевидно, очень малы и через одну молекулу проходит несколько микрообластей различного состава. Макросовместимость может быть получена всегда, микросовместимость определяется термодинамич. свойствами К и может не совпадать с макросовместимостью. Ю. Липатов

**35811. Разрыв резины. III. Определение разрывных свойств. Гринсмит, Томас** (Rupture of rubber. III. Determination of tear properties. Greensmith H. W., Thomas A. G.), J. Polymer. Sci., 1955, 18, № 88, 189—200 (англ.; рез. франц., нем.)

Описан метод определения разрывных свойств резины, основанный на критерии разрыва, введенном в сообщении 1 (РЖХим, 1954, 19705), суть которого заключается в определении зависимости приведенной энергии разрыва $T$ от скорости разрыва и т-ры. Для иллюстрации метода приведены эксперим. данные для вулканизатов НК и GR-S в широком интервале т-р (—20, +90°) и скоростей разрыва. Наблюдалось 2 типа разрыва: равномерный, когда сила (скорость) постоянна или испытывает небольшие флюктуации, и неравномерный, когда сила (скорость) периодически резко меняется, но колеблется около некоторого среднего положения. При равномерном разрыве без флюктуаций получается гладкая поверхность разрыва, а с флюктуациями — шероховатая. При неравномерном типе разрыва на поверхности также имеются неровности. При равномерном разрыве $T$ увеличивается вместе со скоростью, при неравномерном — уменьшается. Разрыв GR-S в основном равномерного типа, и только при т-рах от —20 до +25° наблюдается в некотором интервале скоростей неравномерный тип. У НК разрыв преимущественно неравномерный. При т-ре —20° выше некоторой скорости, которая совпадает с минимумом $T$, разрыв становится равномерным. Неравномерный разрыв связан с кристаллизацией, вызванной конц-ней напряжений у вершины разрыва. Сообщение II см. РЖХим, 1956, 71868. Т. Хазанович

**35812. Электрические свойства твердых тел. XIX. Сажа в полярных и неполярных полимерах. Гросс, Фуосс** (Electrical properties of solids. XIX. Carbon black in polar and non-polar polymers. Gross Bernhard, Fuoss Raymond M.), J. Phys. Chem., 1956, 60, № 4, 474—480 (англ.)

Измерены проводимость $k$, диэлектрич. постоянная $\varepsilon$ и электрич. потери $\operatorname{tg} \delta$ в резинах из неполярного (бутадиенстирольного) и полярного (бутадиенакрилнитрильного) каучука, содержащих различное весовое кол-во (от 0 до 96 вес. ч. на 100 вес. ч. полимера) различных по дисперсности саж в области частот от 30 *гц* до 0,5 *Мгц*. Изменение $\varepsilon$ в резинах, содержащих сажи с диаметром частиц $> 100$ *мμ* и в кол-ве до 60 вес. ч., следует известному закону (Bruggeman D. A. G., Ann. Phys., 1935, 24, 636). Уменьшение диаметра частиц или увеличение конц-ии сажи в смеси приводит к увеличению $\varepsilon$ по сравнению с рассчитанными значениями; это объясняется образованием сажевых цепей. Грубые сажи приводят при небольших конц-иях к некоторому снижению $k$ с ростом конц-ии благодаря адсорбции примесей электролитов на поверхности частиц. С тонкими сажами и при больших конц иях происходит резкое увеличение $k$. При измерениях $k$ наблюдается значительный нестационарный ток, который растет с ростом конц ии грубых саж. $\operatorname{tg}\delta$ для полярных резин не зависит от наполнителя и имеет максимум при 200 *кгц*. В случае резин из неполярного каучука $\operatorname{tg}\delta$ несколько снижается при добавлении саж, а затем увеличивается в связи с ростом общей проводимости. Часть XVIII см. РЖХим, 1955, 45668. В. Кушнер

**35813. Статическая и динамическая деформация резин и других высокополимеров. Эккер** (Statische und dynamische Verformungseigenschaften von Kautschukvulkanisaten und anderen Hochpolymeren. Ecker R.), Schweiz. Arch. angew. Wiss. und Techn., 1954, 20, № 9, 291—304 (нем.)

**35814. Влияние активного водорода на деструкцию масляных полимеров. Тафт, Снайдер, Дьюк** (Effect of active hydrogen on the breakdown of oil-masterbatched polymers. Taft W. K., Snyder A. D., Duke J.), Rubber Age, 1954, 75, № 6, 838—840 (англ.)

**35815. Высокодисперсный осажденный карбонат кальция как светлый усилитель натурального и бутилкаучука. Хёйзе** (Ultrafein gefälltes Calciumcarbonat als heller Verstärkerfüllstoff in Naturkautschuk und Butylkautschuk. Heuse Otto), Kautschuk und Gummi, 1956, 9, № 7, WT175 — WT182 (нем.)

Высокодисперсные осажденные типы карбоната Ca обладают кальцитной структурой, нормально осажденные — арагонитной. Первые начали выпускаться в Европе под маркой «Сокаль» (ранее подобные продукты производились в Америке и Японии). Электронномикроскопич. изучение показало большую равномерность частиц. Тип $U_1$ — 0,06—0,08 μ (частицы без поверхностной пленки), $U_1S_1$ — размер тот же, но частицы покрыты однослойной пленкой, $U_1S_2$ — размер 0,02—0,04 μ, частицы покрыты многослойной пленкой. В смесях из НК для сапог и ремней Сокали $U_1S_1$ и $U_1S_2$ превосходит нормально осажденный $CaCO_3$ по прочности, относительному удлинению, сопротивлению разрастанию трещин и истиранию, уступая несколько по твердости и модулю при 300%; перечисленные

показатели, кроме истирания, также выше, чем для смесей с высокоактивными сажами SRF и HMF. При получении смесей на бутилкаучуке (Полисар бутил 301) применялись матки с добавкой диспергаторов и смачивателей, напр., 3% (от наполнителя), диэтиленгликоля или 0,4% полиака (смешение 5 мин при 135°), а также горячее смешение при 170—180°. Разработка рецептуры и технологич. процессов изготовления изделий не закончена. Типы $U_1S_1$ и $U_1S_2$ рекомендуются для рукавных и кабельных смесей. М. Монастырская

35816. **Усиление каучука сажей. Исследование когезии между частицами наполнителя. Брэдли** (The reinforcement of rubber by carbon black. A study of the cohesion between the particles of filler. Bradley R. S.), J. Colloid Sci., 1956, **11**, № 3, 237—239 (англ.)

Оцениваются силы когезии между частицами сажи в каучуке. В прежней работе автора (Philos. Mag., 1932, **13**, 853) найдена ф-ла для сил притяжения между двумя сферами радиусов $r_1$ и $r_2$, равная $\pi^2 q^2 \lambda r_1 r_2 / 36 (r_1 + r_2) d^2$ (1), где $d$ — кратчайшее расстояние между сферами, $q$ — число притягивающихся молекул в $см^3$, $\lambda$ — коэфф. Предполагается, что между молекулами действуют силы притяжения лондоновского типа, убывающие пропорционально $d^7$, которое определяется из плотности наполнителя; $\lambda$ находится по методу Слэтера — Кирквуда (Slater J. C., Kirkwood J. G., Phys. Rev., 1931, **37**, 683). Найдено, что $\lambda = 1{,}1\ 10^{-58}$ *дн см*$^7$. Сопротивление разрыву, вычисленное по ф-ле (1), в предположении, что оно определяется силами когезии между частицами наполнителя (пренебрегая влиянием молекул каучука, находящихся между частицами сажи, и их взаимодействием между собой), оказалось на несколько порядков меньше, чем эксперим. значение для GR-S и других СК. Таким образом, силы когезии между частицами сажи не могут объяснить усиление каучука под действием наполнителя. Т. Хазанович

35817. **Диспергирование наполнителей в каучуке. Эккер** (Die Dispergierung von Füllstoffen in Kautschuk. Ecker Ruprecht), Kautschuk und Gummi, 1954, **7**, № 5, 96 WT — 104 WT (нем.)

35818. **Электронно-микроскопическое изучение наполненных резиновых смесей. Шаппюи, Полли, Шулз** (Reinforced rubber stocks under the electron microscope. Chappuis M. M., Polley M. H., Schulz R. A.), Rubber World, 1954, **130**, № 4, 507—509, 512 (англ.)

35819. **Алкилфенолоальдегидные смолы как повысители клейкости синтетических каучуков. Белоросова А. Г., Фарберов М. И., Эпштейн В. Г.**, Коллоид. ж., 1956, **18**, № 2, 145—154, Уч. зап. Ярославск. технол. ин-та, 1956, **1**, 95—108. В сб.: Прочность связи между элементами резино-тканевых многослойных изделий в производстве и эксплуатации. Л., Госхимиздат, 1956, 131—142

Изучалось влияние отдельных структурных параметров алкилфенолоальдегидных смол (I) на клейкость (К) каркасных резиновых смесей из СКБ и СКС-30. Для получения I применялись фенолы: фенол, *м*-крезол, изопропилфенол, *перв*-бутилфенол, *втор*-бутилфенол, *трет*-бутилфенол и *трет*-октилфенол и альдегиды: формальдегид, ацетальдегид, кротоновый альдегид. К повышается лишь при наличии не менее четырех атомов С в алкильной группе фенола; при введении I на горячих вальцах К повышается. Природа альдегида и метод конденсации на К заметно не влияют. Для улучшения К необходимо наличие свободной фенольной группы в каждом звене молекулы I и отношение кол-в алкилфенола и альдегида $\approx 1:1$. К максимальна при мол. весе I 500—900. Результаты обсуждаются на основе существующих представлений о механизме клейкости. Г. Гриценко

35820. **Исследование разветвленных полимеров, полученных посредством реакции натурального каучука с азодикарбоксилатами. Иванов С. С., Юзефович Н. А., Сидорович А. В., Федорова Е. Ф.**, Коллоид. ж., 1956, **18**, № 3, 285—292 (рез. англ.)

Этилазодикарбоксилат (I) и диэтилен-*бис*-этилазодикарбоксилат (II) при 60° количественно реагируют с НК, образуя соответственно разветвленные и сшитые производные НК. Введение в НК I приводит при вулканизации с помощью II к получению резин, обладающих низкими модулями. Резины, вулканизованные посредством II и не содержащие I, характеризуются более крутой кривой нагрузка — удлинение и меньшими относительными удлинениями; прочность этих резин значительно ниже прочности резин серной вулканизации. При повышении т-ры от 20 до 100° модуль и механич. потери у резин, сшитых II, резко уменьшаются (в 4—7 раз). Введение в резины I (10%) приводит к увеличению механич. потерь. А. Праведников

35821. **Вулканизация каучука органическими перекисями. Брейден, Флетчер, Мак-Суини** (Vulcanisation of rubber by organic peroxides. Braden M., Fletcher W. P., McSweeney G. P.), Trans. and Proc. Instn Rubber Ind., 1954, **30**, № 2, T44 — T55 (англ.)

35822. **Действие активаторов вулканизации. Догадкин Б., Бениска И.**, Коллоид. ж., 1956, **18**, № 2, 167—179

Изучалось действие ZnO и стеариновой к-ты (I) на кинетику присоединения S и образования поперечных связей и характер образующихся вулканизационных структур в ненаполненных смесях из СКБ без ускорителей и содержащих каптакс (II) или дифенилгуанидин (III). Связанная S определялась методом окисления вулканизата смесью $HNO_3$ и $Br_2$ в присутствии MgO, число поперечных связей рассчитывалось из предела набухания в ксилоле по ур-нию Флори — Ренера. При вулканизации смесей из чистого СКБ без ускорителей или с III ZnO и I не влияют на скорость присоединения S к каучуку. В смесях с II ZnO замедляет, а I ускоряет этот процесс. Аналогично ZnO замедляет, а I ускоряет изотопный обмен элементарной S с S II при 143—150°. В смесях с II ZnO и I повышают скорость и степень поперечного сшивания, причем ZnO сильнее влияет на степень, а I — на скорость поперечного сшивания. В смесях с III действие ZnO и I на процесс поперечного сшивания выражено в меньшей степени, чем в смесях с II. ZnS в процессе вулканизации образуется в результате взаимодействия ZnO и Zn-солей с $H_2S$, тиольными и полисульфидными группами вулканизата и не может служить мерой кол-ва дисульфидных связей в вулканизате. Кол-во полисульфидной S вулканизата, вступающей в изотопный обмен с элементарной S, по мере вулканизации изменяется по кривой с максимумом; ZnO на всех стадиях вулканизации уменьшает степень изотопного обмена. Константа скорости релаксации напряжения в $N_2$ при 126° вулканизатов без ZnO и с ZnO равна соответственно $2{,}52 \cdot 10^{-3}$ и $1{,}38 \cdot 10^{-3}$ мин.$^{-1}$, т. е. ZnO повышает термич. устойчивость вулканизата. Действие активаторов вулканизации сводится не к влиянию на кинетику присоединения S к каучуку, а к влиянию на характер возникающих вулканизационных структур, путем повышения доли S, участвующей в поперечном сшивании. И. Туторский

35823. **К вопросу о механизме действия ускорителей вулканизации. Взаимодействие меркаптобензотиазола с серой. Догадкин Б., Туторский И.**, Докл. АН СССР, 1956, **108**, № 2, 259—262

При нагревании 2-меркаптобензотиазола (I) с S при 140—180° в р-ре вазелинового масла или ксилоле

наблюдается выделение $H_2S$, однако, р-ция идет с очень малой скоростью и большой энергией активации (33 500 *кал/моль*). Скорость р-ции линейно возрастает с повышением конц-ии **I** и S, но отношение скорости к конц-ии при повышении конц-ии **I** возрастает, а при повышении конц-ии S падает. Р-ция ускоряется при введении в смесь стеариновой к-ты. В результате р-ции **I** превращается в смесь полисульфидов, элементарный состав которой соответствует дибензотиазолилпентасульфиду, а спектр поглощения имеет максимум при 330 *мμ*, характерный для линейных полисульфидов. Спектр **I**, выделенного из смеси после вулканизации в прессе, также имеет максимум при 330 *мμ*, содержание S в этом препарате 50,2% и значительно превышает содержание ее в **I**. Предложена схема р-ций при взаимодействии **I** и S в условиях вулканизации с участием промежуточного соединения $C_6H_4SC(=N)S_xH$. Разброс значений константы скорости и высокое значение энергии активации р-ции выделения $H_2S$ не позволяет рассматривать эту р-цию в качестве основной промежуточной р-ции вулканизации. И. Туторский

35824. **Вулканизация натурального каучука соединениями тиурамового ряда. Шеле** (Die Vulcanisation des Naturkautschuks durch Verbindungen der Thiuramreihe. Scheele Walter), Kolloid-Z., 1956, **146**, № 1—3, 14—35 (нем.)

Изложение ранее опубликованных работ автора (РЖХим, 1955, 47462; 50408; 50409; 1956, 27074). И. Т.

35825. **О механизме реакции вулканизации поли-1,5-диенов, в частности натурального каучука, тиурамдисульфидом. Бильштейн, Шеле** (Über den Reaktionsmechanismus der Vulkanisation von Poly-1,5-Dienen, insbesondere Naturkautschuk, durch Thiuramdisulfide, Bielstein Georg, Scheele Walter), Kolloid-Z., 1956, **147**, № 3, 152—154 (нем.)

На основании опубликованных ранее работ (РЖХим, 1955, 47462, 50408, 50409; 1956, 27074) предложен механизм вулканизации каучука тиурамдисульфидом (**I**), а также тиураммоносульфидом (**II**) с S. Начальным актом вулканизации является распад **I** или **II** на радикалы, причем в случае **I** происходит как симметричный (по связи S — S), так и несимметричный (по связи C — S) распад. При распаде **II** без S или при симметричном распаде **I** образующиеся радикалы реагируют с каучуком, не вызывая эффекта поперечного сшивания: $-CH_2-\dot{C}=CH-CH_2- + \rangle N-C(S)-S\cdot + \rangle N-C(S)\cdot \rightarrow \rangle N-C(S)-\dot{C}H-\dot{C}=CH-CH_2- + \rangle N-C(S)-SH$. В случае несимметричного распада **I** каучук реагирует с тритиорадикалами с образованием полимерных меркаптанов, последующее окисление которых дитиокарбаминовыми радикалами приводит к образованию дисульфидных связей в вулканизате; $2-CH(SH)-C=CH-CH_2- + 2\rangle N-C(S)-S\cdot \rightarrow -CH_2-CH=\dot{C}-\dot{C}H-S-S-CH-\dot{C}=CH-CH_2- + 2\rangle N-C(S)-SH$. Полимерные меркаптаны способны также присоединяться к двойным связям молекул каучука с образованием моносульфидных связей. Схема брутто-процесса р-ции вулканизации **I** имеет вид: $3\rangle N-C(S)-S-S-C(S)-N\langle + 4-CH_2-C=CH-CH_2- + 2ZnO \rightarrow 2Zn[S-(S)C-N\langle]_2 + 2H_2O + 2-CH[\rangle N-C(S)]-C=CH-CH_2 + -[CH_2-CH=\dot{C}-CH-S-]_2$. Из стехиометрич. соотношений видно, что из 3 молей **I**, вступающих в р-цию, 2 моля превращаются в дитиокарбамат Zn (**III**), а 1 моль присоединяется к каучуку, что хорошо согласуется с экспериментом (выход **III** составляет 2/3 от взятого **I**). При вулканизации **II** с S кольцо $S_8$ раскрывается под действием **II** с образованием политиорадикалов. И. Туторский

35826. **Окисление и действие антиоксидантов в резинах. Шелтон, Кокс** (Oxidation and antioxidant action in rubber vulcanizates. Shelton J. Reid, Cox William L.), Industr. and Engng Chem., 1954, **46**, № 4, 816—823 (англ.)

35827. **Определение производительности основного оборудования в резиновой промышленности. Будеску** (Determinarea capacităţii utilajului de bază in industria cauciucului. Budescu B.), Ind. uşoara, 1956, **3**, № 6, 239—243 (рум.; рез. русс., нем.)

Анализируются ф-лы расчета производительности вальцев и закрытых смесителей и влияние определяющих ее постоянных факторов (уд. веса смеси, продолжительности перемешивания, коэфф. использования машины, объема разовой загрузки). В пределах изменения объема загрузки 45—55 *л*, коэфф. использования машины 0,85—0,95 и продолжительности перемешивания 25—35 мин. часовая производительность вальцев растет при увеличении загрузки на 1 *л* на 2,2%, при снижении продолжительности перемешивания на 1 мин.— на 3,9%, при увеличении коэфф. использования машины на 1% — на 0,9%. Г. Маркус

35828. **Факторы, влияющие на рост производительности основного оборудования в резиновой промышленности. Будеску** (Factorii care determină creşterea capacităţii de productie a utilajurui de bază in industria cauciucului. Budescu B.), Ind. uşoara, 1956, **3**, № 7, 281—289 (рум.; рез. русс., нем.)

Для увеличения производительности оборудования при пластикации каучуков и смешении и улучшения его эксплуатации необходимо: обеспечить з-ды стандартным прибором для контроля пластичности; ввести обязательный контроль пластичности и стандартизовать некоторые сорта пластицированного каучука; широко применять в-ва, снижающие продолжительность пластикации и расход энергии; научно разработать технологию термич. пластикации стирольных каучуков; обеспечить наиболее низкую т-ру охлаждающей воды; оснастить оборудование водомерами и счетчиками расхода электроэнергии; повысить квалификацию обслуживающего персонала; расширить научнотехнич. работы по каучуку и обмену опытом. Г. Маркус

35829. **Изготовление обуви с микропористым низом горячей вулканизацией под давлением. Слуцкий С. В., Лаевская Г. С., Ципенюк Э. В., Резниченко Е. Я., Богуславский А. И., Скуратовский З. Ш.**, Легкая пром-сть, 1956, № 7, 19—23

Резиновые смеси из СКС-30 содержат наполнители — белую сажу и регенератную муку и порообразователь — ДАБ (диазоаминобензол); пластичность смесей — для подошв 0,2—0,3, для каблуков 0,12—0,2. Процесс вулканизации начинают под давл. 10 *кГ/см²*, при этом образуется монолитный слой, обращенный к ходовой поверхности, толщина его регулируется временем подачи давления, затем давление постепенно снимают и происходит порообразование в течение 6 мин. Довулканизация клеевой пленки и ленточки для повышения прочности крепления низа к верху обуви длится 1 мин. под давлением. Общее время вулканизации 10 мин. при 175°. Калибр подошвы устанавливали по ф-ле: $X = 100\alpha/(100+\beta)$, где $X$ — первоначальная толщина заготовки, $\alpha$ — заданная толщина подошвы, $\beta$ — установленный прирост, определенный на приборе УкрНИКП. (Легкая пром-сть, 1951, № 5). Размеры резиновой заготовки должны быть меньше размеров пуансона на 4—5 *мм*. Разработанная пресс-форма предусматривает одновременное получение ранта. М. Монастырская

**35830. Резина, не вызывающая коррозии нелуженых медных проводов. Файфр** (Kaučukové vulkanizáty, ktoré nekorodujú nepocínovaný medený vodič. Fajfr Miroslav), Elektrotechn. obzor, 1956, 45, № 7, 349—352 (словац.; рез. русс., франц., нем., англ.)

Для предупреждения коррозии нелуженых медных проводов резиновую изоляцию их изготовляют из смеси, не содержащей S. Миним. коррозионное действие на медь оказывает резина из светлого крепа с тиурамом и каптаксом. Метод оценки коррозионного действия резины на медь основан на определении изменения омич. сопротивления медной ленты. Ускоренное старение резины, соприкасающейся с медью, наблюдается только в присутствии S. Ю. Дубинкер

**35831. Применение натурального и синтетического каучука в клеях. Буэндия** (Empleo del caucho sintético y natural en la preparación de adhesivos. Buendia Margarita), Rev. plást., 1956, 7, № 40, 203—210 (исп.)

Обзор. Библ. 41 назв. З. Бобырь

**35832. Исследование истирания резин. Сообщение 1. Шеле, Хильмер** (Studien über den Verschleiss von Vulkanisaten. I. Mitteilung. Scheele Walter, Hillmer Karl-Heinz), Kautschuk und Gummi, 1954, 7, № 4, WT 71 — WT 82 (нем.)

---

**35833 П. Способ и аппарат для вспенивания латекса. Марвин, Мак-Фадден** (Method and apparatus for foaming latex. Marvin John T., McFadden George H.) [General Motors Corp.]. Канад. пат. 517712, 18.10.55

Изготовление латексной пены производится в $\geqslant 3$ стадии в аппарате, состоящем из $\geqslant 3$ сосудов разной емкости с мешалками и бака для готовой пены. Сосуды расположены каскадом и могут последовательно опрокидываться вместе с мешалками так, что латекс из верхнего, самого малого сосуда переливается в соседний нижний и т. д. С увеличением размера сосуда возрастает скорость мешалки, синтетич. латекс поступает в верхний сосуд и взбивается при вращении мешалки со средней скоростью ~100 об/мин, увеличиваясь в объеме в ~1,25 раза, после чего переливается в следующий сосуд, где взбивается мешалкой при скорости вращения ~200 об/мин и увеличивается в объеме в ~2 раза; в последнем сосуде пена взбивается при скорости вращения мешалки ~400 об/мин и объем ее возрастает в $\geqslant 5$ раз по сравнению с начальным объемом латекса. Таким образом получается стабильная пена, имеющая заданные физ. свойства. Процесс может осуществляться непрерывно, причем избыток образующейся пены из каждого сосуда перетекает в следующий нижний с определенной скоростью. Ю. Дубинкер

**35834 П. Нетускнеющая пленка из гидрохлорида каучука. Карсон** (Non-fogging rubber hydrochloride film. Carson Clarence M.) [Wingfoot Corp.]. Канад. пат. 511676, 5.04.55

К бензольному р-ру гидрохлорида каучука (I) прибавляют 1—10% (от веса I) полиэтиленгликолевого эфира алифатич. к-ты с 12—20 атомами С, напр. диолеата или дилаурата тетраэтиленгликоля. Полиэтиленгликоль с мол. в. 400—4000 берут в кол-ве превышающем его растворимость в готовой пленке. Р-р выпаривают и получают пленку, толщиной 0,02—0,05 *мм*, на поверхности которой остается налет эфира. М. Лурье

**35835 П. Мягчители для синтетического каучука. Имхаузен, Имхаузен** (Veichmacher für synthetischen Kautschuk. Imhausen Arthur, Imhausen Karl-Heinz) [Märkische Seifen-Industrie o. H. G.]. Пат. ФРГ 920032, 11.11.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 18, 4228 (нем.)]

Мягчители для СК состоят из продуктов хлорирования алифатич. высокомолекулярных углеводородов, получающихся при гидрировании CO. Т-ра плавления мягчителя > 85°. М. Лурье

**35836 П. Каучукоподобный бутадиенстирольный сополимер, пластифицированный гидразоном моноарилфурфурола. Амбеланг** (Rubbery copolymer of butadiene and styrene plasticized with a furfural monoaryl hydrazone. Ambelang Joseph C.) [Firestone Tire & Rubber Co.]. Канад. пат. 513711, 14.06.55

Для придания клейкости или для увеличения мягкости невулканизованного бутадиенстирольного сополимера в каучук, латекс или высушенный коагулюм вводят 0,5—10% гидразона моноарилфурфурола, причем арильная группа может состоять из фенильных групп — незамещ. или замещ. галоидом или углеводородом с $\leqslant 4$ атомами С. М. Лурье

**35837 П. Усовершенствование дисперсий сажи. Фордайс** (Perfectionnements relatifs à la dispersion du noir de carbone. Fordyce David B.) [Rohm & Haas Co.]. Франц. пат. 1105819, 8.12. 55 [Teintex, 1956, 21, № 8, 651 (франц.)]

В применяемые в текстильной, резиновой и других отраслях пром-сти дисперсии сажи с pH 7—12 вводят 0,5—4% диспергирующего агента — растворимой в воде щел. или аммонийной соли — относительно однородного сополимера, полученного из приблизительно эквимолекулярных кол-в малеинового ангидрида и олефинового углеводорода с 5—10 атомами С, напр. диизобутилена. Мол. вес сополимера < 5000. В 35%-ном р-ре в органич. р-рителе его вязкость при 25° < 1000 *спуаз*. М. Лурье

**35838 П. Стабилизация бутадиенакрилнитрильных и аналогичных сополимеров. Антифлексинги. Смит** (Stabilization of butadiene-acrylonitrile copolymers and the like. Antiflex-cracking agents in rubber. Smith George E. P. Jr.) [Firestone Tire and Rubber Co.]. Канад. пат. 509463, 509464, 25.01.55

В качестве стабилизатора вулканизатов НК и СК применяют относительно небольшое кол-во технич. крезола, алкилированного 1—2 углеводородными заместителями с 4—12 атомами С на каждую молекулу крезола. Алкилированный крезол состоит из смеси соединений, кипящих > 100°/10 *мм* рт. ст., и получается из технич. крезола, кипящего при 190—250° при атм. давлении. М. Лурье

**35839 П. Усовершенствованные гибкие и эластичные материалы и их применение. Ледо** (Matiéres flexibles et élastiques perfectionnés et leurs applications. Ledos Maurice-Émile-Auguste). Франц. пат. 1108102, 9.01.56

Различные детали нормальной или ортопедич. обуви изготовляют из эластичных пористых материалов, адсорбирующих влагу. Последнее обусловлено введением в резиновую губчатую смесь перед формованием до 25% гранулированной или порошкообразной пробки. Резина готовится из двух смесей — белой, с 40% наполнителей, с ускорителем и антиоксидантом и цветной, с меньшим наполнением, S, пробкой и значительным кол-вом мягчителей. Соотношение смесей 100 : : 110—100 : 150, вулканизация с креплением к коже или ткани, в форме, горячим воздухом без давления; при 120°, 15—60 мин. М. Монастырская

**35840 П. Способ крепления резины или пластмасс к подложке. Лерберге** (Procédé pour faire adhérer le caoutchouc et les matières plastiques sur un support. Lerberghe Roger van). Франц. пат. 1108074, 9.01.56

На подложку предварительно наносят слой латуни, распыляя проволоку состава 25—35% Zn и 65—75% Cu. На слой латуни накладывают приклеиваемый материал, вулканизуют или полимеризуют. В зависи-

мости от подложки, приклеиваемого материала и условий эксплуатации латунь может содержать Fe, Sb, Bi, металлич. Se, Sr, Te, Zr. При креплении к Al перед латунированием на металл наносят слой, уменьшающий его окисление, состоящий из Zn-сплава (Al погружают в ванну, содержащую $Zn(CN)_2$ и ZnO) или стали, содержащей Mo. М. Лурье

35841 П. **Способ приклеивания резины к предметам с гладкой поверхностью. Гамм** (Verfahren zum Verkleben von Gummi oder gummiähnlichen Stoffen mit Körpern glatter Oberfläche. Hamm Hans) [Continental Gummi-Werke A.-G.]. Пат. ФРГ 940604, 22.03.56

Для прочного крепления резины и подобных материалов к предметам с весьма гладкой поверхностью (которую из практич. соображений нельзя шероховать или протравлять), напр. к лакированной жести, поверхности кузовов автомобилей и т. п., применяют в качестве склеивающих материалов отвержденные при нагревании продукты галоидирования (преимущественно бромирования) полимеров простых виниловых эфиров. Пример. В р-р в хлф. полиэтилового эфира поливинилового спирта пропускают избыток Br. После удаления р-рителя и Br продукт нагревают 1 час при 100—110°. Клеем служит его р-р в хлф. (1 : 10). Склеиваемые поверхности покрывают клеем и нагревают 10 мин. при 100°. После склейки сушку также ведут при повышенной т-ре. М. Лурье

35842 П. **Новый эластичный технический продукт. Тома** (Nouveau produit industriel soup.e. Thomas S.). Франц. пат. 1.066.612, 8.06.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 32, 7568 (нем.)]

Смешивают сиропообразный экстракт из НК с пробковым порошком, древесной мукой, хлопком, бальзамовой мукой или наждачным порошком. В зависимости от соотношения составных частей получают массу, пригодную для амортизаторов, настила пола, ортопедич. деталей. М. Лурье

35843 П. **Печатание на резине. Салливан, Веларди** (Printing on rubber. Sullivan Theodore G., Velardi Ignatius) [Sinclaire and Valentine Co.]. Канад. пат. 512785, 10.05.55

На поверхность формованной, содержащей S, невулканизованной резиновой смеси наносят одну тонкую пленку р-ра каучука в летучем р-рителе, содержащего краситель, наполнитель и связующее, состоящее главным образом из смеси каучука и органич. ускорителя. Р-р не содержит выделяющейся S, которая могла бы вулканизовать каучук. После удаления р-рителя покрытую резиновую смесь вулканизуют. М. Лурье

35844 П. **Способ производства регенерата из резины, из натурального или синтетического каучука. Незвал** (Způsob výroby regenerátu z vulkanisovaného přírodního nebo umělého kaučuku. Nezval František). Чехосл. пат. 83763, 3.01.55

Процессу регенерации под действием пара и давления подвергают вместе с измельченной резиной, в присутствии мягчителей, также кожевенные отходы; полученный продукт высушивают, измельчают и пластицируют. Полученный этим способом регенерат отличается высоким качеством. Пример: объем варочного котла заполняют на 5—6% измельченной резиной, добавляют 5—6% мягчителя и 10—12% (от общего веса резины и мягчителя) кожевенных отходов и нагревают 3 часа острым паром с давл. 9 *ати* (т-ра ⩽180°). После снятия давления регенерированную смесь выгружают и высушивают на ленточной сушилке при 80—90°, измельчают и пластицируют обычным способом. У вулканизованного (140° 10 мин.) регенерата, полученного по этому способу, сопротивление разрыву 42 *кГ/см²*, относительное удлинение 170%, твердость по Шору 65, пластичность 22. Л. Песин

**См. также:** Хлорированный каучук 34616. Совместимость 34588, 34589, 34615. GR-S, вязкость р-ров 34595. Сополимеризация бутадиена и стирола 35903. Адгезия 34074. Кристаллизация 34604. НК, вязко-эластич. св-ва 34609. Поглощение ультразвука 34610. Трение 34611—34614. Внутреннее напряжение в вулканизатах 35852. Пластификация 34598. Смеси с поливинилхлоридом 35857. Ускорители 36650. Вулканизационные формы 36020. Антиоксидант, диффузия 34617. Устранение электростатич. зарядов 36645

## СИНТЕТИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ. ПЛАСТМАССЫ

Редакторы *А. А. Жданов, Н. С. Левкина*

35845. **Развитие промышленности пластмасс в Японии в 1955 г. (от сырья до готовых изделий)** (この一年にプラスチックス工業はどう動いたか・原料から製品まで)，プラスチックス， Пурасутиккусу, Japan Plastics, 1956, **7**, № 7, 1—6 (япон.)

См. РЖХим, 1957, 34846, 35854, 35856, 35859, 35861, 35863—35865, 35867, 35875, 35876, 35878, 35895.

35846. **Общие замечания о развитии промышленности пластмасс в Японии в 1955 г. Орими** (總論・折美 備 プ Пурасутиккусу, Japan Plastics, 1956, **7**, № 7, 1—6 (япон.)

См. также РЖХим. 1957, 35845.

35847. **Пластмассы и статическое электричество. Такэнака, Огино** (プラスチックスと靜電氣・竹中 夫，荻野 也)，日本ゴム協會誌， Нихон гому кёкайси, 1956, **29**, № 8, 685—691 (япон.)

Обзор. Библ. 27 назв.

35848. **Новые применения пластмасс. Пуч** (Nuevas aplicaciones de los plásticos. Puig Jgnacio), Goma, 1956, **4**, № 38, 9—12 (исп.)

Обзор применения пластмасс в технике. Л. Песин

35849. **Применение пластмасс в строительстве. Гутт-Токе** (Plastiques et batiment. Goutte-Toquet Pierre), Ind. plast. mod., 1955, **7**, № 7, 18 (франц.)

35850. **Данные о трубах из пластмасс. Джейкобсон** (Facts about plastic pipe. Jacobson W. E.), Air Condit., Heat. and Ventilat., 1955, **52**, № 1, 87—91 (англ.)

Обзор технич. и эксплуатационных свойств, методов монтажа и применения труб из полиэтилена (эластичного типа), ацетобутирата целлюлозы [полужесткого типа (тенайт II)], поливинилхлорида (жесткого типа), сополимера стирола с акрилонитрилом (краластик), поливинилиденхлорида [полужесткого типа (саран)] и стеклопластиков на основе полиэфирных смол. Приведена таблица стойкости труб из пластмасс против действия агрессивных сред. Л. Песин

35851. **Деформирование пластических масс на холоду. Мюллер** (Die Kaltverformung von Kunststoffen. Müller F. H.), Kunststoffe, 1954, **44**, № 12, 569—576 (нем.)

При выяснении физ. сущности процесса холодного течения установлено, что процесс холодного вытягивания не ведет к какому бы то ни было изменению структуры (переход из аморфного в кристаллич. состояние), а приводит только к значительной ориентации, упорядочению положения молекул; что такое вытягивание характерно для всех высокомолекулярных соединений с линейными молекулами независимо от их структуры. С переходом материала из неориентированного состояния в ориентированное уменьшается его энтропия S. С другой стороны, установлено, что при вытягивании плотность материала увеличивается, т. е. внутренняя энергия материала повышается. Следовательно при вытягивании свободная энергия мате-

риала повышается. То, что материал после вытягивания как будто стабилен, уровновешен (а это значит, что вся работа на вытягивание израсходована необратимо), в действительности неверно: стабильное состояние материала является кажущимся; на самом деле это замороженное неуравновешенное состояние и достаточно только устранить препятствия (напр., нагреванием или растворением), как обнаруживается обратимая энергия, равная увеличению внутренней энергии в процессе вытягивания. Однако эта обратимая энергия оказывается меньше затраченной работы; часть затраченной работы, следовательно, превратилась в необратимую, рассеянную энергию. По мере повышения т-ры материала, подвергающегося вытягиванию, доля необратимой энергии уменьшается и при т-ре размягчения и выше вся работа на вытягивание идет только на увеличение обратимой энергии, энергии состояния. Это приводит к следующему предположению существа физ. механизма явления холодного вытягивания с образованием шейки. Необратимая часть затраченной на вытягивание работы переходит в зоне течения в теплоту с повышением т-ры этой зоны до размягчения. В зоне течения имеет место перегруппировка молекул. Та часть работы, которая в размягченной уже зоне тратится на ориентирование и на увеличение плотности материала, переходит в обратимую энергию, энергию состояния. Теплота из зоны течения переходит в сторону невытянутого материала сильнее, чем в сторону вытянутого материала, вследствие большого температурного перепада. Поэтому зона течения перемещается только в одну сторону. Таким образом весь процесс холодного течения представляет собой процесс последовательного размягчения всех частей материала в узкой, перемещающейся непрерывно зоне течения, возникающей в результате перехода части работы на вытягивание в необратимую энергию, в теплоту. Экспериментально это предположение подтверждается: замеры т-р термопарой и фотографич. способом (изменение флуоресценции газа с изменением т-ры) доказали факт нагрева зоны течения. Известно, что при одинаковой величине холодного и горячего вытягивания эффект первого значительно сильнее. В свете указанного выше физ. механизма это объясняется тем, что в очень узкой зоне течения при холодном вытягивании ориентация захватывает и полимеры с очень короткими цепями, которые как бы поодиночке захватываются, вытягиваются и тут же затвердевают в вытянутом состоянии, тогда как при горячем вытягивании ориентация таких небольших молекул либо вовсе не происходит, либо происходит лишь при очень сильном вытягивании. Е. Хургин

35852. **Внутренние напряжения в вулканизатах и пластмассах. Шпет** (Eigenspannungen in Vulkanisaten und Kunststoffen. Späth Wilhelm), Gummi und Asbest, 1955, **8**, № 1, 18, 20, 22, 24—26 (нем.)

Дано значение внутренних напряжений в вулканизатах и пластмассах, образующихся под влиянием механич., термич. и хим. воздействий, и сравнение их с соответствующими явлениями в металлах. Величина и распределение внутренних напряжений и их зависимости от различных факторов приведена на примерах испытаний прессовых и литьевых изделий, кабельной оболочки и кордовых нитей. Н. Александров

35853. **Выделение и распознавание дикарбоновых кислот и многоатомных спиртов из пластификаторов и синтетических смол. Винтершейдт** (Die Isolierung und Erkennung von Dicarbonsäuren und Polyalkoholen aus Weichmachern und Kunstharzen. Winterscheidt Horst), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1954, **80**, № 26, 711—714 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

При омылении пластификаторов и смол спирт. р-ром KOH или алкоголятом K к-ты (кроме β-метиладипиновой) выделяются в виде нерастворимых в 96—100%-ном спирте K-солей. При наличии эфиров жирных и смоляных к-т, а также минер. (фосфорной, серной) после омыления соли их должны быть отделены от солей дикарбоновых к-т. Дикарбоновые к-ты из полиамидов извлекаются р-рителями (тетрагидрофураном, спиртом и др.) после предварительного расщепления полиамида 25%-ной соляной к-той. Приводится описание методов выделения и идентификации отдельных дикарбоновых к-т (входящих в состав пластификаторов и синтетич. смол) применением р-ций осаждения и различных цветных р-ций. В частности, для идентификации фталевой к-ты рекомендуется флуоресценновая проба и для определения ее — образование соли Pb или гидрирование на Pt-контакте. Для идентификации малеиновой и фумаровой к-т — проба на поглощение брома, для определения — гидрирование на Pd-контакте или бромирование; для фумаровой к-ты рекомендуются также соответственно цветная р-ция с пиридином и уксусным ангидридом и образование Cd-соли. Для винной — цветная р-ция с теми же реактивами и р-ция с периодатом. Адипиновая к-та после осаждения фталевой в виде Pb-соли может быть определена почти количественно экстракцией уксусным эфиром. Терефталевая определяется гидрированием на Pt-контакте. Себациновая к-та идентифицируется по образованию тонких кристаллов при действии на ее водн. р-ры конц. уксусной к-ты и определяется в виде Cd-соли. С. Шишкин

35854. **Полиэтилен. Онси** (ポリエチレン樹脂・大石寅造)，プラスチックス， Пурасутиккусу, Japan Plastics, 1956, 7, № 7, 22—25 (япон.)
См. также РЖХим, 1957, 35845.

35855. **Непрерывный способ получения полиэтилена в полупроизводственном масштабе. Кодама, Танигуги, Юаса, Ота, Терада** (Continuous production of polyethylene on semiindustrial scale. Kodama Shinjiro, Taniguchi Isoji, Yuasa Sachio, Ohta Tadanao, Terada Yutaka), Mem. Fac. Engng Kyoto Univ., 1954, **16**, № 4, 253—259 (англ.)

Описан непрерывный способ произ-ва полиэтилена в газовой фазе при давл. 800—1450 *атм* и т-ре 150—240° в присутствии кислорода (< 0,05%) в качестве катализатора. Приведена схема процесса и описание аппаратуры. Изучено влияние т-ры, давления и кол-ва кислорода на выход полиэтилена и его свойства (диэлектрич., механич. и мол. вес). Т. Кастерина

35856. **Полистирол. Маруяма** (スチロール樹脂・丸山宏)，プラスチックス， Пурасутиккусу, Japan Plastics, 1956, **7**, № 7, 34—38 (япон.)
См. также РЖХим, 1957, 35845.

35857. **Переработка и применение непластифицированного поливинилхлорида и его смесей с каучуком. Лафф** (Rigid vinyls and rubber-resin blends: processing and applications. Laaff George S.), Plastics Ind., 1954, **12**, № 11, 20—22 (англ.)

35858. **Пластигели на основе поливинилхлорида. Делорм** (Plastigels vrais à base de chlorure de polyvinyle. Delorme Jean), Ind. plast. mod., 1954, **6**, № 9, 45—46 (франц.)
Начало см. РЖХим, 1956, 56065.

35859. **Поливинилхлорид. Хиросэ** (塩化ビニル樹脂・廣瀬三郎)，プラスチックス， Пурасутиккусу, Japan Plastics, 1956, **7**, № 7, 12—16 (япон.)
См. также РЖХим, 1957, 35845.

35860. **Пластификаторы в винилхлоридных смолах. Миграция пластификатора. Куаккенбос** (Plasticizers in vinyl chloride resins migration of plastici-

zer. Quackenbos H. M., Jr), Industr. and Engng Chem., 1954, 46, № 6, 1335—1344 (англ.)

В результате исследования зависимости потерь пластификатора (I) из пленок на основе сополимера винилхлорида (95%) и винилацетата (5%) толщиной в в 0,1 и 0,5 *мм* установлено, что потери I с поверхности стеклоткани, смоченной I, при 58°, того же порядка, что и у пластиката, толщиной 0,5 *мм*. В глубоком вакууме ($10^{-4}$ *мм* рт. ст.), где скорость улетучивания I из контрольного образца увеличивается примерно в 1000 раз по сравнению с потерями на воздухе, сопротивление пленки становится уже ощутимым; скорость улетучивания I из пленки в этом случае пропорциональна корню квадратному от времени экспозиции. Температурные зависимости констант скорости диффузии через пленку в глубоком вакууме и при выдержке в минер. масле оказались практически совпадающими для 6 испытанных I. Высказанное ранее предположение, что константа диффузии является функцией квадрата величины вязкости I не подтвердилось. При промывке пленки проточной водой потери I пропорциональны времени промывки (вплоть до потерь I ~в 10% от веса пленки), т. е. являются функцией сопротивления поверхности пленки (вода практически не растворяет I и их вымывание можно объяснить тем, что вода абсорбируется виниловой смолой и это вызывает несовместимость смолы и I). Зависимость потерь I из пленки, омываемой током нагретого воздуха (58 и 98°) от времени экспозиции, описывается прямой. Опыты с многочисленными пластификаторами при 98° показали, что время, в течение которого теряется из пленки 10% I, обратно пропорционально упругости пара I. Для исчисления продолжительности «жизни» (Ж) (число лет до потери 10% веса) пленки толщиной 0,1 *мм* при любой т-ре предложено пользоваться ур-нием Ж=0,080/упругость пара I. Согласно этому ур-нию Ж для I, состоящего из смеси диоктилфталата и дибутилфталата (2:1) составляет при 25° — 0,8 года, через 6 месяцев потери оказались 6,8%. Для I из диоктилфталата и частично гидрированного изомерных терфенилов (2:1) Ж=0,6, потери I через 3 месяца составили 6,4%. Л. Песин

35861. **Поливинилиденхлорид.**— (鹽化ビニリデン樹脂) プラスチックス, Пурасутиккусу, Japan Plastics, 1956, 7, № 7, 39—41 (япон.)

См. также РЖХим, 1957, 35845.

35862. **Фторсодержащие смолы. Катори** (フッ素樹脂 楫取松若), 電氣化學, Дэнки кагаку, J. Electrochem. Soc. Japan, 1956, 24, № 6, 252—258 (япон.)

Обзор физ.-мех. и электрич. свойств политетрафторэтилена и политрифторхлорэтилена, методов их получения и областей применения. Библ. 38 назв. В. Иоффе

35863. **Фторсодержащие смолы. Сираиси** (弗素樹脂・白石祐四郎), プラスチックス, Пурасутиккусу, Japan Plastics, 1956, 7, № 7, 42—46 (япон.)

См. также РЖХим, 1957, 35845.

35864. **Полиметилметакрилат. Кан** (メタアクリル樹脂・管理部), プラスチックス, Пурасутиккусу, Japan Plastics, 1956, 7, № 7, 17—20 (япон.)

См. также РЖХим, 1957, 35845.

35865. **Поливинилацетат. Кирита** (醋酸ビニル樹脂・桐田三郎), プラスチックス, Пурасутиккусу, Japan Plastics, 1956, 7, № 7, 17—20 (япон.)

См. также РЖХим, 1957, 35845.

35866. **Поливинилацетатные смолы в современном промышленном и жилищном строительстве. Рекки** (Le resine acetoviniliche, nella edilizia moderna e nella casa. Recchi Enrico), Chimia e industria, 1955, 37, № 6, 487—495 (итал.; рез. франц., нем., англ.)

Приведен обзор методов полимеризации винилацетата и основных применений поливинилацетата в строительстве для настила полов (в виде эмульсий, смешанных с наполнителями и пигментами), отделки стен, для изготовления высококачеств. красок, для упрочнения бетона и в качестве клеев. Библ. 8 назв. Л. Песин

35867. **Термореактивные смолы (фенольные, карбамидные, полиэфирные). Кояма** (熱硬化性樹脂・フェノール,ユリア,メラミン,ポリエステル・小山壽), プラスチックス, Пурасутиккусу, Japan Plastics, 1956, 7, № 7, 7—11 (япон.)

См. также РЖХим, 1957, 35845.

35868. **Определение степени отверждения полиэфирных смол. Паркин** (Determination of the degree of cure of polyester resins. Parkyn Brian), Brit. Plastics, 1955, 28, № 1, 23—25, 39 (англ.)

Описаны причины неполного отверждения полиэфирных смол и пути контроля (по показателям механич. прочности, величине tg δ, диэлектрич. проницаемости, твердости, но лучше всего по уд. весу) степени отверждения. Л. Песин

35869. **Модифицированные эпоксидные смолы. Йорчак, Дворкин** (Flexible epoxy plastics. Jorczak J. S., Dworkin D.), Prod. Engng., 1954, 25, № 9, 154—157 (англ.)

Эпоксидные смолы, модифицированные (МЭС) полисульфидами, отверждаются на холоду при добавлении аминов, обладают лучшей адгезией и меньшей влагонепроницаемостью и ненабухаемостью в воде, повышенной хим. стойкостью и сопротивляемостью механич. ударам. Меньшая вязкость МЭС облегчает пропитку стекловолокна при произ-ве стеклопластиков, а хорошие диэлектрич. характеристики и малая усадка в сочетании с высокой хим. стойкостью обеспечивают МЭС применение для заливки деталей и узлов радиоэлектрич. устройств. Благодаря высокому сопротивлению изгибу и хорошей адгезии МЭС применяются для склейки авиационных алюминиевых сотовых конструкций. Приведены таблицы физ.-хим. и диэлектрич. характеристик МЭС. И. Рез

35870. **Огнестойкость ненасыщенных полиэфирных смол. Тюнтелер** (De brandbaarheid van onverzadigde polyesterharsen. Tunteler R.), Plastica, 1954, 7, № 11, 534—535 (голл.)

Огнестойкость ненасыщ. полиэфирных смол достигается введением трехокиси сурьмы, хлорсодержащих соединений (хлорпарафины, хлорированные дифенилы) или фосфорсодержащих соединений (трикрезилфосфат). В США получена смола под маркой «HETRON92», т-ра разложения которой 104°, а огнестойкость — 6 мин. Ненасыщ. полиэфирные смолы, содержащие до 30—40% химически связанного хлора, обладают хорошими термич. и механич. свойствами. Т. Кастерина

35871. **Полиэфирная пленка майлар.**— (Mighty beauty.—), Mod. Plast., 1955, 33, № 3, 85—90, 218, 224 (англ.)

Описана полиэфирная пленка «майлар» (М) фирмы Du Pont (США), ее свойства и области применения (звукозаписывающие ленты, хим. оборудование, дамские туфли и т. д.). М легко покрывается различными металлами и в металлизованном виде находит широкое применение как в виде пленки, так и в виде слоистых материалов для технич. целей и в качестве декоративных материалов. Разработаны методы окрашивания пленки М и получения ее с матовой поверхностью. С. Шишкин

35872. **Реакция окисления при конденсации фенолов. Часть 5. Образование окраски у бакелита в стадии С. Накамура** (Oxidizing condensation reaction of phenols V. Color formation in Bakelite C type resin. Nakamura J.), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Shem. Sec., 1953, 56, № 7, 542—544 (япон.)

Часть 4 см. Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1952, **55**, 147. Н. Л.

35873. **Механизм появления окраски у синтетических смол. Часть 6—7. Причина появления окраски у фенолфурфурольных смол при использовании в процессе конденсации HCl в качестве катализатора (Часть 1 и 2). Накамура** (合成樹脂の發色機構に關する研究. 第6～7報．鹽酸を促進劑とする石炭酸ーフルフラール樹脂の發色原因について（その1～2）.中村儀郎.), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, 1953, **56**, № 8, 607—610 **(япон.)**

*Часть 1.* Окраска, появляющаяся в процессе конденсации фенола и фурфурола при использовании HCl в качестве катализатора, определялась колориметром. Появление окраски смолы вызвано наличием HCl, а также условиями проведения конденсации (режим т-ры, время конденсации и др.). *Часть 2.* Изучалось влияние HCl, использовавшийся в качестве катализатора, на появление окраски у различных по своему составу и структуре фенолфурфурольных смол. Часть 5 см. РЖХим, 1957, 35872. В. Иоффе

35874. **Реакции конденсации формальдегида с фенолами. Часть III. Кристаллические отложения на потолке сушильной камеры в цехе слоистых пластиков на основе фенольных смол. Часть IV. Бромные числа полупродуктов фенольных смол. Сэто, Хориути** (フエノール樹脂生成反應に關する研究.第3報.フエノール樹脂塗布紙乾燥工場の天井の析出物について.第4報.臭素數について.瀨戸正二,堀内光), 高分子化學, Кобунси кагаку, **Chem. High. Polymers**, 1953, **10**, № 103, 472—473, 473—477 (япон.)

*Часть III.* Установлено, что отложения, обнаруженные на потолке сушильной камеры в цехе по произ-ву гетинакса, представляли собой *о*- и *п*-оксибензиловый спирт.

*Часть IV.* Определены бромные числа (БЧ) полупродуктов фенольных смол методом Рудермана (Р) и Спрунга (С), так БЧ для фенола по Р 3,01 и 2,99, по С 3,02 и 3,03; *о*-оксибензилового спирта т. пл. 84° по Р 3,05 и 3,04, по С 2,95 и 2,91; *п*-оксибензилового спирта т. пл. 109—110° по Р 2,98 и 2,96, по С 2,78 и 2,83; 2,2′-диоксидибензилового эфира т. пл. 122—123° по Р 4,07 и 4,04, по С 3,74 и 3,81; 4,4′-диоксидифенилметана т. пл. 159—159,5° по Р 4,17 и 4,18, по С 3,98 и 4,02; 4,4′-диоксидифенилпропана, т. пл. 156° по Р 4,66 и 4,75, по С 4,13 и 4,11 и БЧ для 3,3′, 5,5′-тетраметилол-4,4′-диоксидифенилметана с т. пл. 145—146° по Р 4,07, 3,96 и 4,01, по С 3,97, 3,89 и 3,84. Часть II см. РЖХим, 1956, 78097. В. Иоффе

35875. **Полиорганосилоксаны. Инаба** (シリコーン樹脂.稻葉榮也), プラスチックス, Пурасутиккусу, Japan Plastics, 1956, **7**, № 7, 26—28 (япон.)
См. также РЖХим, 1957, 35845.

35876. **Пластификаторы. Сано** (可塑劑.佐野恒一), プラスチックス, Пурасутиккусу, Japan Plastics, 1956, **7**, № 7, 47—49 (япон.)
См. также РЖХим, 1957, 35845.

35877. **Окраска полистирола и его сплавов. Инсингер, Гайол, Мак-Гаверн** (Color in styrene and its alloys. Insinger T. H., Guyol J. T., McGovern J. J.), Mod. Plast., 1954, **31**, № 12, 101—103, 199 (англ.)

Обзор методов окраски полистирола (I) и пластмасс на его основе (сухое окрашивание, окрашивание в процессе непрерывного выдавливания, вальцевания), характеристика красителей для **I**, методов контроля цветности **I**, эталоны окраски **I**. Л. Песин

35878. **Стабилизаторы. Като** (安定劑.加藤文夫), プラスチ クス, Пурасутиккусу, Japan Plastics, 1956, **7**, № 7, 50—51 (япон.)
См. также РЖХим, 1957, 35845.

35879. **Составные стабилизаторы. Веннелс** (Double stabiliser combinations. Vennells W. G.), Trans and J. Plast. Inst., 1955, **23**, № 51, 44—60 (англ.)

Показано, что смеси нескольких стабилизаторов в поливинилхлоридных композициях обладают активностью большей, чем сумма активностей индивидуальных стабилизаторов (эффект синергизма). Особенно эффективно повышает термостойкость композиций сочетание основного углекислого Pb с стеаратом Pb и основного углекислого Pb с лауратом Cd. Синергизм имеет место также при комбинировании эпоксидных смол с некоторыми мылами. Л. Песин

35880. **Прессование изделий из пресспорошков на основе меламиноформальдегидных смол и конструкции прессформ. Батлер** (Moulding procedures and mould design for melamine-formaldehyde materials. Butler J.), Trans. and J. Plast. Inst., 1955, **23**, № 52, 113—119, Discussion 111—112 (англ.)

Приведен ряд практич. указаний по прессованию изделий (столовой посуды) из пресспорошков на основе меламиноформальдегидных смол. В частности указана целесообразность таблетирования и предварительного нагрева материала (таблеток ВЧ-токами, порошка — конвекционным методом); т-ра прессформ (для холодного порошка 140° и не выше 154°, для подогретого ВЧ-токами 140°); зернистость материала: мелкое зерно обеспечивает лучшее качество и более высокий блеск поверхности, чем крупнозернистый материал; медленное закрывание прессформы и подпрессовки; целесообразность трансферного прессования, если изделия имеют сложную конфигурацию; уд. давление на материал 1100—1570 *кг/см²*; конусность вертикальных стенок формы — угол наклона 3°; вентилирование форм: диаметр канала не менее 1,1 *мм*, длина не более 2,54 *мм*. Е. Хургин

35881. **Формовочные композиции с полиэфирной смолой для армированных стеклопластиков. Диц** (Glass-reinforced polyester molding compounds. Dietz Albert G. H.), Prod. Engng. Annual Handbook Prod. Design, 1954, C10—C11 (англ.)

Для армированных стеклопластиков применяются формовочные композиции (ФК), приготовляемые в цехе, непосредственно перед их употреблением и для длительного хранения. Огнестойкие составы цеховых ФК содержат некоторое кол-во трехокиси сурьмы (до 5%); дешевые составы ФК содержат повышенное кол-во наполнителя — глины (до 59%); в качестве армирующего материала применяется нарезанное стеклянное волокно длиной 12,7 *мм*, обычно в кол-ве не менее 10%. При содержании стекла выше 20% прочность материала не увеличивается, а текучесть его ухудшается. Полиэфирная смола применяется различной степени вязкости. Для повышения устойчивости ФК и предотвращения ее расслоения при высоких т-рах смешивают полиэфирную смолу средней и высокой вязкости. Оба вида ФК можно формовать как прямым, так и литьевым прессованием, но во втором случае качество изделий ниже, чем в первом, так как при литьевом прессовании происходит частичная ориентация стеклянных волокон в направлении истечения материала. ФК применяются в сочетании со стеклянными матами и тканями и жидкой полиэфирной смолой для изготовления крупных деталей, ребер, выступов и острых углов; при этом необходимо принять меры, чтобы в процессе прессования обеспечивалось равномерное распределение стеклянных волокон. Приведены таблицы свойств и составов изделий, изготовленных из различных ФК. С. Иофе

35882. **Адгезия между стеклянным волокном и поливиниловыми смолами. Пент, Роша, Купе** (Adhérisation du verre textile destiné à la fabrication d'articles enduits aux résines vinyliques. Pinte

Chanoine, Rochas Paul, Coupez Maurice), Bull. Inst. text. France, 1954, № 49, 7—32 (франц.; рез. англ.)

Описаны методы механич. и хим. обработки поверхности стеклянного волокна и ткани для повышения адгезии смолы. Хорошие результаты получены при обработке ткани водн. р-рами (1—2%) гексаметиленили толуилендиэтиленмочевины, которые получаются при конденсации этиленимина с диизоцианатами. В состав смолы также вводится 2% диэтиленмочевины, растворенной в равном весе толуилендиизоцианата. Эта обработка повышает адгезию между стеклотканью и поливиниловой смолой на 400—500%. Адгезия в мокром состоянии остается очень хорошей. Механич. свойства ткани не ухудшаются, а иногда даже улучшаются. А. Пакшвер

35883. **Ячеистый полиэтилен. Хиггинс** (Cellular polyethylene. Higgins W. T.), SPE Journal, 1955, **11**, № 1, 36—37, 52 (англ.)

Описаны свойства, условия получения и области применения (высокочастотная техника, пловучие средства, прокладки, низкотемпературная теплоизоляция, для декоративных целей) ячеистого полиэтилена. С. Шишкин

35884. **Ионообменные смолы. Симидзу, Араи** (イオン交換樹脂·清水博，荒井佳則)，化學 Кагаку, Chemistry (Kyoto), 1955, **10**, № 7, 46—51 (япон.)

Обзор. Библ. 23 назв. К. Т.

35885. **Получение меламиноформальдегидных клеящих смол. Темкина Р. З.**, Ж. приклад. химии, 1954, **27**, № 1, 97—104

35886. **Ускорение процессов склеивания древесины синтетическими смолами без подогрева. Качан В. Ф.**, Деревообрабатыв. пром-сть, 1955, № 11, 3—6

Описан ускоренный метод склеивания древесины клеями на основе мочевиноформальдегидных смол ЦНИИФМ-М-4 и МФ-17, быстро отверждающихся без подогрева в присутствии керосинового контакта (соответственно, за 1—1,5 часа и 3—4 часа). Ускоренный способ склейки рекомендуется применять для склеивания шиповых соединений и всех хорошо подогнанных, непокоробленных деталей, длительность периода «закрытой» пропитки которых не превышает 10 *м*. Ускоренный способ пригоден для склеивания массивной древесины, где трудно осуществить подогрев клеевого шва. З. Иванова

35887. **Основы склейки древесины с использованием токов высокой частоты. Манн** (Some fundamentals of high frequency gluing. Mann Julius W.), J. Forest. Prod. Res. Soc., 1954, **4**, № 6, 16A—18A (англ.)

35888. **Высокоэластичный клей для соединения деталей верхней одежды. Феденюк В. Г., Иванова М. Т.**, Тр. Всес. н.-и. ин-та швейной пром-сти, 1955, **5**, 15—27

Разработан клей ПВБ-К1 и способ его применения для соединения деталей верхней одежды. Клей состоит из (вес. ч.): поливинилбутираля клеевого 13,5, дибутилфталата 6,75 касторового масла, 6,75, спирта этилового 96%-ного 73,0. Вязкость его 130—300° по воронке Форда — Энглера (сопло № 2). Расход (в *г/м²*) для бязи 327, миткаля 286. Л. Песин

35889. **Клеи для обуви. Гебауэр** (Kleje obuwnicze. Gebauer Franciszek), Przegl. skórzany, 1954, **9**, № 11, 238—241 (польск.)

Обзорная статья. Библ. 4 назв. Л. Песин

35890. **Применение пластмасс в электропромышленности. Дюбуа** (Les plastiques organiques et l'électricité. Dubois P.), Electricité, 1954, **38**, № 202, 44—50 (франц.)

Приведены общие сведения о пластмассах (П) и их применении. Дана таблица применения П в электропромышленности с перечислением деталей, рода П для их изготовления и метода их изготовления. Е. Х.

35891. **Полиэтилен как кабельная изоляция. Значение для подводных работ. Дин** (Polythene as a cable insulant. Unique value for submarine work. Dean J. N.), Chem. Trade. J. and Chem. Engr, 1954, **135**, № 3525, 1694, 1696 (англ.)

Проводится сравнение свойств полиэтилена (I) и гуттаперчи и отмечаются преимущества **I**. Для борьбы с растрескиванием I в изоляции подводных кабелей в США стремятся применять I с бóльшим мол. весом, в Великобритании в I вводят пластифицирующие добавки — полиизобутилен или бутилкаучук. Склонность I к окислению при высоких т-рах в процессе его шприцевания в настоящее время преодолена и имеется материал, сохраняющий стабильность даже при 275°. I широко применяется для изоляции подводных кабелей, а также для ремонта кабелей, изготовленных с изоляцией из гуттаперчи. С. Шишкин

35892. **Результаты исследований в области слоистых электроизоляционных материалов на основе древесного волокна, пропитанного синтетическими смолами. Георгиу, Дрымбэ, Бэдэною, Ницеля** (Investigaţii şi rezultate noi în domeniul materialelor electroizolante stratificate, cu baza de fibră lemnoasă, impregnate cu răşini sintetice. Gheorghiu Traian D., Drîmbă D., Bădănoiu M., Niţelea I.), Commun. Acad. R. P. Romîne, 1954, **4**, № 11-12, 597—601 (рум.; рез. русс., франц.)

Приведены результаты испытаний слоистых электроизоляционных материалов на основе 7 видов фенолформальдегидных, фенолфурфурольных и анилинофенолформальдегидных смол. Лучшие диэлектрич. показатели достигнуты при применении анилинофенолформальдегидных смол. Л. Песин

35893. **Современные машины, применяемые в производстве пластмасс. Кобаяси** (最近のプラスチックス用機械について．小林正三)，日本ゴム協會誌, Нихон гому кёкайси, 1956, **29**, № 8, 767—773 (япон.)

35894. **Смешение и разминание высоковязких пластических масс. Штрёбель** (Mischen und Kneten hochviskoser Kunststoffmassen. Ströbel Alfred), Chemiker Ztg, 1955, **79**, № 19, 670—674 (нем.)

Приведено краткое описание машин для смешения и разминания высоковязких пластич. масс (вальцев, смесителей с лопастями Z-образной формы и с лопастями, представляющими собой фигурные валки, и червячные прессы). Е. Хургин

35895. **Ленточные пилы для резания пластмасс.**— (プラスチックス切断用帶鋸)，プラスチックス, Пурасутиккусу, Japan Plastics, 1956, **7**, № 7, 53 (япон.)

См. также РЖХим, 1957, 35845.

35896. **Определение дефектов в сварке полиэтилена. Бокхофф, Ньюман** (Testing for defects in polyethylene welds. Bockhoff F. J., Neumann J. A.), Mod. Plast, 1954, **32**, № 2, 150, 154, 240, 243 (англ.)

35897. **Способ воспроизводства и набивки узоров с применением прозрачных пленок из термопластичных материалов. Клоде** (Procédé de reproduction et d'impression utilisant les pellicules d'acétate de cellulose, vinyliques et similaires. Claudé Maurice), Ind. plast. mod., 1955, **7**, № 1, 17—18 (франц.)

Кратко описан способ изготовления клише для узоров на прозрачных пленках из термопластичных материалов и способ воспроизводства этих узоров на бумаге, картоне, ткани посредством печатных красок, продавливаемых через отверстия в клише с помощью тампона. Е. Хургин

---

35898 К. **Достижения современной химии. Промышленные синтезы. Область пластических масс. Шап-**

**ле** (Les prodigieuses réalisations de la chimie moderne. Synthèses industrielles. Le règne du plastique. Chaplet Auguste. Paris, Hachette, 1955, 239 p. ill., 700 fr.), (франц.)

---

**35899 Д. Исследование непрерывных процессов некоторых производств конденсационных и полимеризационных смол. Левин А. Н.** Автореф. дисс. докт. техн. н., Моск. ин-т хим. машиностр., М., 1956

---

**35900 П. Способ блочной полимеризации. Байарт** (Methods of bulk polymerization. Baeyaert Alfred Eugene Marius) [Societe Anonyme des Manufactures des Glaces et produits Chimiques de Saint-Gobain Chauny & Cirey]. Пат. США 2715117, 9.08.55

Способ блочной полимеризации заключается в том, что мономер загружают в аппарат, снабженный элементом, вращающимся вдоль днища и ограничивающим при своем движении малый объем; все твердые частицы нерастворимого в мономере полимера в виде текучей массы собираются в ограниченном объеме при относительном движении между круглым элементом и днищем аппарата, где и протекает дальнейшая полимеризация, которая продолжается до получения однородного порошка. Б. Киселев

**35901 П. Полиэтиленовая пленка** (Polyethylene film) [The Visking Corp.]. Австрал. пат. 201195, 12.04.56

Композиция для произ-ва пленки методом горячего выдавливания на червячном прессе содержит полиэтилен с плотностью 0,91—0,925 и небольшое кол-во в-ва, снижающего влагопроницаемость пленки, которое представляет собой полиэтилен с плотностью $\geqslant$0,94, содержащий в составе молекул лишь следы атомов О и карбонильных групп, открываемых ИК-спектроскопом. А. Жданов

**35902 П. Эфиры — производные хлорсульфированных углеводородных полимеров. Басс, Смук** (Ester derivatives of chlorosulfonated hydrocarbon polymers. Busse Warren F., Smook Malcolm A.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США, 2723255, 8.11.55

Сложный эфир хлорсульфированного твердого полиэтилена получают, добавляя к р-ру полимера в органич. р-рителе в-во ф-лы R′OH, где R′ — углеводородный радикал (алкил, арил или аралкил), и перемешивая до образования гомог. смеси, в которую вводят триалкиламин, имеющий константу диссоциации $K \geqslant 2 \cdot 10^{-9}$. Р-цию проводят в безводн. среде при $\sim$20°. Ю. Васильев

**35903 П. Каталитическая система для эмульсионной сополимеризации бутадиена и стирола. Бланчетт, Ричардс** (Catalyst system for the emulsion copolymerization of butadiene and styrene. Blanchette Joseph P., Richards Roger G.) [Monsanto Chemical. Co.]. Пат. США 2715115, 9.08.55

Для сополимеризации стирола и бутадиена, в водн. эмульсии, в 100—150 ч. воды растворяют 0,01—0,1 ч. алкилбензолсульфоната Na (10—20 атомов С в алкильной группе) и 0,05—1,0 ч. Na-соли продукта конденсации нафталинсульфокислоты и формальдегида. Инициатор ф-лы $RAC(CH_3)_2OOH$ (A — бензольное или циклогексановое кольцо, а R = H или алкил с 1—5 атомами С) в кол-ве 0,25—0,5 ч. растворяют в стироле и добавляют к р-ру 0,5—1,0 ч. алкилмеркаптана (10—20 атомов С в алкильной группе). Смешивают два вышеуказанных р-ра и к смеси добавляют бутадиен, в таком кол-ве, чтобы сумма весовых частей бутадиена и стирола составляла 100. Реакционную смесь нагревают до т-ры полимеризации, к смеси при постоянной т-ре прибавляют водн. р-р формальдегидсульфоксилата Na в таком кол-ве, чтобы весовое отношение инициатора к сульфоксилату Na составляло 5 : 1, после чего завершают полимеризацию при той же т-ре. Полимеризующаяся смесь в целом содержит < 10 ч. переходных элементов на 1 000 000 ч. смеси, считая за 100 содержание стирола и бутадиена в системе. А. Дабагова

**35904 П. Способ получения модифицированных винилароматических смол. Грисс** (Verfahren zur Herstellung modifizierter vinylaromatischer Harze. Griess Gerald Albert) [The Dow Chemical Co.]. Пат. ФРГ 932896, 15.09.55

Смолы с более высокой прочностью на разрыв и эластичностью получают полимеризацией в блоке смеси из 50—96 вес. ч. моновинилароматич. соединений бензольного ряда, 2—40 (лучше 3—30) вес. ч. моноизопропенилароматич. соединений бензольного ряда и 2—10 (лучше 5—10) вес. ч. ненасыщ. каучукоподобных сополимеров алатич. сопряженных олефинов (сополимера стирола и бутадиена). Смесь исходных в-в нагревают при 50—100° в закрытом сосуде в присутствии 0,01—1% (от веса исходных материалов) перекисного катализатора (перекиси лауроила) до завершения полимеризации на 40—60%, затем повышают т-ру до 100—230° (лучше 140—160°), избегая нагревания массы > 10 час. при т-ре > 175°. В частности, смесь стирола, α-метилстирола (I), сополимера стирола и бутадиена и перекиси лауроила полимеризуют при 50—170°. К реакционной смеси можно добавить 0,05—5 вес. % эфира насыщ. алифатич. спирта и насыщ. жирной к-ты или к-ты высыхающего масла с $\geqslant$16 атомами С в кислотном остатке и несопряженными связями. Напр., р-р 5 вес. % каучукоподобного сополимера (из $\sim$ 4 ч. 1,3-бутадиена и 1 ч. стирола), 1 вес. % соевого масла, 1 вес. % *н*-бутилстеарата и 0,05 вес. % перекиси лауроила в стироле или смеси его с I нагревают в закрытом реакторе 24 часа при 80°, и затем при 70° до затихания бурной р-ции. Продукт затем нагревают 24 часа при 85° и 72 час. при 150°. Образцы из сополимера, содержащего 88% стирола и 5% I в исходной смеси, обладали прочностью на разрыв 296,1 *кГ/см²* и сопротивлением удару (работа разрушения ненадрезанного образца) 0,11 *кГм*. Для сополимера, не содержащего I, эти значения составляют 100,1 *кГ/см²* и 0,0066 *кГм*. Испытания проводились на образцах размером 54 × 6 × 6 *мм*. Я. Кантор

**35905 П. Усовершенствования способа получения модифицированных винилароматических смол и получаемые продукты.** (Perfectionnements relatifs à un procédé d'obtention de résines aromatiques vinyliques modifiées et au produit en résultant) [The Dow Chemical Co.]. Франц. пат. 1082893, 3.01.55 [Chimie et industrie, 1956, 75, № 1, 105 (франц.)]

Смесь 50—60 вес. ч. моновинилароматич. соединений бензольного ряда, 2—40 вес. ч. моноизопропенилароматич. соединений бензольного ряда и 2—10 вес. ч. ненасыщ. каучукоподобных полимеров из сопряженных алифатич. диолефинов полимеризуют в блоке. Я. Кантор

**35906 П. Получение светлых прозрачных полимеров. Лири** (Production of clear transparent polymers. Leary Robert F.) [Esso Research and Engineering Co.]. Канад. пат. 515505, 9.08.55

Усовершенствованный способ сополимеризации изобутилена (I) и стирола (II) в среде $CH_3Cl$ при т-ре от —80° до —100° в присутствии $AlCl_3$ состоит в том, что перемешиваемую смесь I и II с постоянной конц-ией в 2—4-кратном объеме $CH_3Cl$ непрерывно вводят смесь из 38—32 вес. % I и 62—68 вес. % II при одновременном непрерывном удалении из реактора такого же объема смеси I, II и сополимера, содержащего 58—62% связанного II. Сополимер имеет характеристич. вязкость 0,7—1,5 и светопроницаемость $\geqslant$ 60% в формованном слое толщиной 6,35 *мм*. Смесь I и II вводят

в реактор в таком кол-ве, чтобы конц-ия их и сополимера в реакционной смеси оставалась постоянной. Степень конверсии постоянна и составляет 40—80%.
Я. Кантор

**35907 П. Способ получения светостойких полимеров стирола. Штадельман, Олингер** (Verfahren zur Herstellung von lichtbeständigen Styrolpolymerisaten. Stadelmann Sigmund, Ohlinger Helmut) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 923508, 14.02.55

Способ получения светостойких полимеров стирола или его сополимеров с хлор- или α-метилстиролом, винилнафталином, винилкарбазолом, бутадиеном, эфирами акриловой и метакриловой к-ты заключается в добавлении к мономерам и полимерам незначительных кол-в (0,5—8%) полимеров окиси этилена или пропилена, продуктов их взаимодействия с в-вами, содержащими одну или несколько OH-групп (гликолем, бутандиолом, глицерином) или COOH-групп, или продуктов оксиалкилирования типа простых или сложных эфиров. Введение добавок снижает т-ру плавления полимера и улучшает его текучесть при формовании. Напр., в 100 ч. стирола растворяют 0,5 ч. технич. монобутилового эфира диэтиленгликоля с т. кип. 215—230°. Смесь нагревают с обратным холодильником в атмосфере $N_2$ в течение 48 час. при 80°, 10 час. при 150° и 24 часа при 180°. Образовавшийся полимер измельчают и используют для шприцевания. Изделия обладают повышенной светостойкостью. Б. Киселев

**35908 П. Активаторы полимеризации производных этилена.** (Activateurs destinés à la polymérisation de dérivés de l'éthylène) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Франц. пат. 1082132, 27.12.54 [Chimie et industrie, 1956, **75**, № 1, 105 (франц.)]

В качестве активаторов полимеризации фторпроизводных этилена в блоке и в р-ре применяют $O_3$ и (или) продукты взаимодействия его с мономерными этиленовыми соединениями. Я. Кантор

**35909 П. Полимеризация винил- и винилиденхлорида. Брайтон, Фокнер, Ластигман, Бессан** (Polymerization of vinyl and vinylidene chlorides. Brighton Cyril A., Faulkner Donald, Lustigman Sidney, Bessant Kenneth H. C.) [The Distillers Co. Ltd]. Канад. пат. 510492, 1.03.55

Винил- и винилиденхлорид или их смеси (также с добавкой других мономеров) полимеризуют в водн. дисперсии в присутствии диспергатора (≤5 вес. % от мономера). Последний представляет собой сложный эфир типа неполных эфиров многоатомного спирта, содержащий в молекуле ≤10 OH-групп и остатки жирной к-ты, имеющей ≥4 атомов C, напр. лаурат или стеарат пентаэритрита. В качестве диспергатора может быть также использован продукт конденсации этого эфира с окисью этилена. Полимер отделяют от водн. фазы и сушат без предварительной промывки.
Ю. Васильев

**35910 П. Способ получения сополимеров виниловых и винилиденовых производных эмульсионной полимеризацией. Ни** (Verfahren zur Herstellung von Kopolymeren von Vinylverbindungen und Vinylidenverbindungen durch Emulsionspolymerisation. Nie W. L. J. De) [N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken]. Пат. ФРГ 941575, 12.04.56

Способ эмульсионной сополимеризации винилхлорида (I) и винилиденхлорида (II) состоит в том, что I полимеризуют в эмульсии, вводя II до окончания индукционного периода полимеризации I, в кол-ве несколько большем его содержания в сополимере. Процесс проводят при 20—80° (лучше при 30—50°). Напр., в автоклав на 10 *л* вводят 930 *мл* 24,2%-ного водн. р-ра цетилсульфата Na, 30 *мл* 30%-ной $H_2O_2$ и 2460 *мл* дистилл. воды. Добавляя 4 н. $H_2SO_4$, устанавливают pH 6 и вводят под давлением 820 *г* перегнанного I. В течение 1 часа т-ру поднимают до 61°, выдерживают 3 часа и вводят 220 *г* II. Через 2 часа коагулируют полимер добавлением 800 *мл* 10%-ного р-ра $Al_2(SO_4)_3$, промывают и сушат. Продукт хорошо растворим в смеси ксилола и бутанола и содержит (по Cl) 10% связанного II. Ю. Тягунов

**35911 П. Способ получения полимерных продуктов присоединения. Смидт** (Verfahren zur Herstellung von polymeren Additionsprodukten. Smidt Jürgen) [Consortium für elektrochemische Industrie G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 938331, 26.01.56

Способ отличается тем, что полимер, полученный в результате гомо- или сополимеризации 1,3-бутадиенов, содержащих отрицательные заместители, обрабатывают полимерами, содержащими OH-группы в присутствии кислых катализаторов. В р-ции используют также такие полимеры, которые только в условиях процесса образуют свободные OH-группы, напр., поливиниловые эфиры, эфиры целлюлозы и т. п. Р-цию предпочтительно вести при повышенных т-рах в присутствии р-рителя, в эмульсии, дисперсии или суспензии. Напр., в р-р 10,8 *г* высоковязкого поли-1-метокси-1,3-бутадиена в 50 *мл* ацетона добавляют 8,8 *г* сухого поливинилового спирта и 0,5 *мл* конц. HCl в 7 *мл* $H_2O$, перемешивают 42 час. при ~20°, фильтруют, промывают водн. ацетоном и сушат. Получают 9,6 *г* белого порошка, нерастворимого ни в горячей воде, ни в органич. р-рителях. Г. Бабкин

**35912 П. Композиция, содержащая водную дисперсию пластифицированной смеси высоко- и низкомолекулярного поливинилацетата. Бушнелл** (Composition of matter comprising an aqueous dispersion of a plasticized mixture of high and lower molecular weight polyvinyl acetate. Bushnell Collins E.) [Armstrong Cork Co.]. Пат. США 2720496, 11.10.55

Композиция состоит из частиц наполнителя и связующего — водн. дисперсии смеси 100 вес. ч. поливинилацетата (I) с мол. в. ~1 100 000 (вискозиметрич.), 2—35 вес. ч. I с мол. в. ~ 15 000—50 000 и пластификатора для I, взятого в кол-ве 10—50 вес. ч. на каждые 100 вес. ч. I. Я. Кантор

**35913 П. Процесс конденсации в водной среде для получения поливинилацеталевых смол. Ван-Несс** (Aqueous condensation process for the preparation of polyvinyl acetal resins. Van Ness Robert Terry) [E.-I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2720501, 11.10.55

Приготавливают смесь водн. р-ра поливинилового спирта, сильной к-ты (катализатор) и алифатич. альдегида с 2—6 атомами C; последний берут в 5—40%-ном избытке против теоретически необходимого для желаемой степени ацеталирования. Полученную смесь перекачивают по рециркуляционному трубопроводу с непрерывным отбором части смеси в боковую коммуникацию, скорость в которой составляет ≤ 10% скорости потока в рециркуляционном трубопроводе, равной ≥ 1,5 *м/сек*. Отобранную часть смеси нагревают при 60—100° до завершения ацеталирования; pH полученной реакционной массы доводят до 5—7; удаляют избыточный альдегид, стабилизируют смолу, повышая pH смеси до значений ≥8, и выделяют полимер. Приведена схема установки. Я. Кантор

**35914 П. Способ получения материала для заполнения корней зубов, отверждаемого в корне зуба путем самопроизвольной полимеризации. Чапп** (Verfahren zur Herstellung eines durch Selbstpolymerisation in der Zahnwurzel erhärtenden Wurzelfüllmittels. Czapp Erich) [Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler]. Пат. ФРГ 927890, 20.05.55

Материал, не проницаемый для рентгеновых лучей, получают смешением порошка полиметилметакрила-

та, контрастного для рентгеновых лучей в-ва (напр., гидрата окиси радиоактивного тория), и перекиси (напр., перекиси бензоила) с жидкостью, состоящей, напр. из метилметакрилата и третичного амина (напр., три-*н*-гексиламина) до получения тестообразной массы. Порошок, состоящий из 40 ч. полиметилметакрилата, 50 ч. гидрата окиси радиоактивного тория и 10 ч. перекиси бензоила (просеянный через сито 10 000 отверстий на 1 $см^2$), смешивают с жидкостью, состоящей из 100 об.% метилметакрилата и 4 об.% тригексиламина, в отношении соответственно ~2,5 : 1. Через 2—5 мин. масса имеет наилучшую консистенцию для заполнения. М. Альбам

**35915 П. Усовершенствованный способ получения акрилонитрила** (Procédé perfectionné de préparation d'acrylonitrile) [The Dow Chemical Co.]. Франц. пат. 1085072, 27.01.55 [Chimie et industrie, 1956, **75**, № 1, 107 (франц.)]

Смесь производного акрилонитрила, которое содержит по крайней мере один органич. радикал с этиленовой связью, и ≥70 вес % акрилонитрила, полимеризуют в присутствии 0,1—2% (от веса полимеризующихся продуктов) ненасыщ. димера α-алкилстирола ф-лы $XYC_6H_3C(CH_3)=CH_2$, где X и Y — атомы Н или (в орто- или мета-положении) галоиды, или низшие алкилы с 1—3 атомами С. Я. Кантор

**35916 П. Усовершенствованный способ сополимеризации винилиденцианида с другим мономером. Гилберт, Миллер, Фолт** (Mejoras en un metodo para copolimerizar cianuro de vinilideno monomerico con etro monomero. Gilbert Harry, Miller Floyd Francis, Folt Vernon Louis) [The B. F. Goodrich Co.]. Мексик. пат. 55634, 21.07.55

Способ сополимеризации винилиденцианида с другим мономером отличается тем, что жидкую смесь компонентов перемешивают при 0—100° в отсутствие воды и ионных в-в. Вторым мономером может быть акрилонитрил, 1,2-дихлорэтилен, метил-α-циан-, метил-α-хлор-, метил- или *н*-бутилакрилат, аллилацетат, -капроат, -формиат или -хлорид, металлилхлорид или -цианид. В. Пахомов

**35917 П. Сополимеры винилхлорида и простых — сложных цианэфиров. Маури, Морнер** (Copolymers of vinyl chloride and cyano ether — esters. Mowry David T., Morner Richard R.) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2723260, 8.11.55

Патентуется сополимер винилхлорида и 1—50 вес.% цианэфира ф-лы $CH_2=CHCOOCH(R)[CH(R')OCH(R'')]CH(R''')CN$, где R, R′, R″, R‴—Н или $CH_3$ и *n* — целое число от 1 до 3. Ю. Васильев

**35918 П. Пленкообразующие композиции. Райт** (Film-forming compositions. Wright George C.) [General Aniline and Film Corp.]. Пат. США 2723248, 8.11.55

Пленкообразующая композиция состоит из 70—97% полимерного N-виниллактама и 3—30% сополимера ф-лы: $[-CH(COOH)CH(COOR')CH_2CH(OR)-$ , где R — алкил с 1—4 атомами С, R′ — алкил с 4—8 атомами С и *n* — степень полимеризации, определяемая уд. вязкостью, находящейся в пределах 0,36—10.

Ю. Васильев

**35919 П. Процесс полимеризации** (Polymerisationsverfahren.) [Standard Oil Development Co.]. Пат. ФРГ 923333, 10.02.55

Жидкую, устойчивую против коагуляции дисперсию с высокой конц-ией полимера получают при полимеризации смеси 100 ч. мономера, содержащего сопряженные диолефины с 4—6 атомами С, и сополимеризуемого моноэтиленового производного. Для полимеризации применяют, напр., смесь 40—90 ч. (или 40—85 ч.) 1,3-бутадиена и 10—60 ч. (или 15—60 ч.) моноэтиленового соединения. Полимеризацию проводят в присутствии: а) 1—10 ч. (или 2—5 ч.) неионогенного эмульгатора ф-лы $RC_6H_4(OCH_2CH_2)OH$ (R — алкил с 6—10 атомами С и *n* = 6—12); б) 1—10 ч. (или 2—5 ч.) ионогенного эмульгатора — щел. мыла, напр. Na-мыла, смоляных к-т, напр., ди- и тетрагидроабиетиновой к-ты, дегидроабиетиновой к-ты, *d*- и *изо-d*-пимаровой к-ты, очищ. для удаления абиетиновой к-ты и фенолоподобных в-в); в) 0,3—2 ч. электролита — водорастворимой соли одновалентного металла и сильной многоосновной к-ты в конц-ии значительно ниже предельной, допустимой при полимеризации. Мономеры диспергируют в 50—300 ч. (или 100—150 ч.) воды и выдерживают дисперсию в присутствии инициатора (0,2—0,5 ч. $K_2S_2O_8$ и 0,2—2 ч. алифатич. меркаптана с 8—14 атомами С) при 50—85° (или 60—80°) до 90%-ной конверсии и образования дисперсии с конц-ией ≥30%. По окончании полимеризации к дисперсии можно добавить еще 1—2 ч. вышеуказанного неионогенного эмульгатора. Дисперсии применяют для произ-ва пигментных паст, красок и т. д. Ю. Васильев

**35920 П. Способ получения высокомолекулярных продуктов конденсации. Штейнбринк, Бройх** (Verfahren zur Herstellung höhermolekularer Kondensationsprodukte. Steinbrink Hans, Broich Franz) [Chemische Werke Hüls A.-G.]. Пат. ФРГ 923271, 7.02.55

Способ получения высокомолекулярных продуктов конденсации, применяемых в качестве вспомогательных в-в в произ-ве пластмасс, в текстильной и бумажной пром-сти, заключается во взаимодействии алифатич. диолов, имеющих ОН-группы по крайней мере в положении 1,4 (1,4-бутандиол, 1,6- или 2,5-гександиол, тиодигликоль), с глиоксалем или аналогичными соединениями в присутствии воды и (при необходимости) кислых соединений. Напр., 100 вес. ч. 30%-ного р-ра глиоксаля смешивают с 100 вес. ч. 1,4-бутандиола; при этом происходит легкое разогревание. Затем от реакционной смеси отгоняют воду, получая 110 вес. ч. эластичной массы с т. размягч. > 100°, нерастворимой в обычных р-рителях. Б. Киселев

**35921 П. Смолы из метилендиоксоланов. Радклифф, Мейес** (Resins from methylene dioxolanes. Radcliffe Milton R., Mayes William G.) [The Firestone Tire and Rubber Co.]. Канад. пат. 514558, 12.07.55

Патентуются полимеры диметилендиоксоланов ф-лы $CH_2=COC(R)(R)OC=CH_2$ (кольцо), в которой каждый R независимо от другого может быть атомом Н, или группой $CH_3$, $C_2H_5$, $C_3H_7$, $C_4H_9$, $C_6H_5$, $C_6H_5CH_2$ или $CH_3C_6H_4$. В частности, патентуются полимеры 4,5-диметилен-1,3-диоксолана. Я. Кантор

**35922 П. Способ получения смол** (Process for preparing resinous products and the resulting products) [N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Англ. пат. 718851, 24.11.54

Отверждающие агенты для глицидных эфиров многоатомных фенолов получают при действии насыщ. или ненасыщ. жирных к-т (2—12 атомов С) на продукт р-ции глицидного эфира двуатомного фенола, имеющего 1—2 эпоксигруппы, со вторичным амином, содержащим 1 атом N, связанный с двумя различными атомами С; кол-во амина таково, что на каждую эпоксигруппу приходится ≥1,5 моля амина. Так, избыток $(CH_3)_2NH$ пропускают через р-р глицидного эфира 2,2-*бис*-(4-оксифенил) пропана в диоксане. При прибавлении лед. $CH_3COOH$ получается уксуснокислая соль, после чего диоксан удаляют в вакууме. См. также англ. пат. 705786 (РЖХим, 1956, 63206). В. Смит

**35923 П. Способ получения смолообразных продуктов конденсации. Сатлер, Сунсс, Форд** (Verfah-

ren zur Herstellung von harzartigen Kondensationsprodukten. S a t t l e r F r a n k A., S w i s s J a c k, F o r d J a m e s G.) [Westinghouse Electric Corp.]. Пат. ФРГ 924287, 28.02.55

Смолообразные продукты, пригодные в качестве изоляционных материалов для проводов и т. п., получают нагреванием (при т-ре > 100°) смеси из 60—95 вес. ч. полиэфирамида (I), 70%-ный р-р которого в крезоле обладает т. размягч. ~35—90°, и 5—40 вес. ч. эпоксидной смолы (II) из ароматич. диоксисоединения и галоидгидрина, которая содержит > 1 эпоксигруппы в молекуле и 70%-ный р-р которой в крезоле обладает т. размягч. 40—140°. 70%-ный р-р образующегося конденсата в крезоле обладает т. размягч. 27—55°. К реакционной смеси может быть добавлено до 7,5% (от общего веса I и II) ацетилцеллюлозы или неполностью сконденсированной термореактивной фенольальдегидной смолы или до 5% мочевиноальдегидной смолы. Для получения I нагревают при 140—210° смесь: а) 3—4,5 молей одной или нескольких ненасыщ. дикарбоновых к-т (малеиновой, фумаровой, цитраконовой или их ангидридов); б) 0,5—2 молей одной или нескольких насыщ. алифатич. дикарбоновых к-т или их ангидридов с 2—8 атомами С в цепи между карбоксигруппами, свободных от других реакционноспособных групп; в) 1,5—4,7 молей первичного аминоспирта или смеси аминоспиртов, содержащей ⩾75 мол.% первичного аминоспирта (моноэтаноламина или моноизопропаноламина) и ⩽25 мол.% вторичного аминоспирта (диэтаноламина); г) 0—0,6 моля первичного диамина (этилен- или пропилендиамина или мочевины, причем суммарное кол-во первичного аминоспирта и диамина должно быть ⩾2,2 и ⩽4,7 молей; д) 1—2,4 молей одного или нескольких многоатомных спиртов с 2—8 атомами С в цепи (этилен- или диэтиленгликоля, 1,4-бутандиола, 1,6-гександиола, глицерина, 1,1,1-триметилолпропана, пентаэритрита), причем ⩽75 мол.% спиртов может содержать > 3 OH-групп. Кол-во COOH-групп в реакционной смеси не должно превышать более чем на 10% общее стехиометрич. кол-во окси- и аминогрупп, а суммарное кол-во окси- и аминогрупп не должно превышать более чем на 20% стехиометрич. кол-во COOH-групп. Так, I получают из смеси (в молях) 3,8—4 малеинового ангидрида, 1—1,2 адипиновой к-ты, 1,2—1,6 глицерина, 2,2—2,6 моноэтаноламина и 0,3—0,5 этилендиамина; к этой реакционной смеси может быть добавлено 0,05—0,5 моля алифатич. монокарбоновой к-ты с 16—18 атомами С и COOH-группами по концам цепи. Для получения II 1 моль ароматич. диоксисоединения нагревают с 1—2 молями галоидгидрина в присутствии едкой щелочи при т-ре > 120°. Напр., смешивают (в ч.) 808,5 малеинового ангидрида, 343,5 адипиновой к-ты, 280,2 глицерина (95%-ного) и 65,5 этилендиамина (79,2%-ного); в течение 15 мин. добавляют еще 315,9 ч. этаноламина. Смесь выдерживают 3 часа при 140° и нагревают в токе $N_2$ в течение 3,5 час. до 155°. К реакционной смеси быстро добавляют р-р 180 ч. II в 849 ч. крезола, нагревают еще в течение 7 час. так, чтобы к концу р-ции т-ра смеси составляла 177°, прекращают нагревание, добавляют 1470 ч. крезола и после растворения вводят последовательно 1795 ч. фракции нефти с т. кип. 135—165° и 1795 ч. 95%-ного спирта. Р-р используют для эмалирования проводов. Для получения II 4 моля 4,4'-диоксидифенил-2,2-пропана и 5 молей эпихлоргидрина смешивают с водн. р-ром 6,43 молей NaOH, смесь медленно нагревают в течение 80 мин. до 100°, выдерживают 1 час при 100—104°, верхний слой сливают, нижний промывают несколько раз водой, разбавляют $CH_3COOH$, перемешивают, снова промывают водой до нейтр. р-ции, докантируют воду и нагревают при 150°. Я. Кантор

**35924 П. Очистка полиэтилентерефталата** (Process for purifying polyethyleneterephthalate) [Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A.-G.]. Англ. пат. 719959, 8.12.54

Полиэтилентерефталат растворяют при 160—240° в органич. р-рителе, который представляет собой жидкое плавящееся соединение, содержащее нафталиновую группировку или два бензольных ядра, связанных непосредственно или группами —O—, —C(=O)— или —$(CH_2)$ —($n$ = 1—4); бензольные ядра могут быть частично или полностью гидрированы и (или) замещены одной или несколькими группами $CH_3$, $CH_3O$, $C_2H_5$, $C_2H_5O$, $C_3H_5$ или $C_3H_5O$. В качестве р-рителя применяют дифенил, дифениловый эфир, нафталин, α- или β-метилнафталин, бензофенон или дифенилметан. При охлаждении низкомолекулярные примеси остаются в р-ре, а полимер осаждается в виде геля, который промывают низкокипящим органич. р-рителем — хлф., бзл. или ацетоном. Л. Герман

**35925 П. Способ получения сополимеров. М ю л л е р, Х е р о л ь д** (Verfahren zur Herstellung von Mischpolymerisaten. M ü l l e r A l f r e d, H e r o l d H a n s) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 923392, 10.02.55

Способ получения сополимеров ненасыщ. полиэфиров на основе малеиновой, фумаровой, муконовой к-т и многоатомных спиртов (этиленгликоля, диэтиленгликоля, пропандиола, бутандиола) и жидких виниловых соединений (стирола, α-метилстирола, метилового эфира метакриловой к-ты, винилацетата) отличается тем, что сополимеризацию осуществляют в присутствии небольших кол-в (0,5—5%) полимерной окиси этилена или ее производных с мол. в. 2000—20 000, ускорителей и активаторов полимеризации (органич. перекисей, нафтенатов Fe, Co, Mn или третичных аминов). Полиэфиры могут быть модифицированы фталевой или адипиновой к-тами. Напр., в смесь 65 ч. полиэфира (из 1 моля малеиновой к-ты, 1 моля фталевого ангидрида, и 2 молей 1,2-пропиленгликоля) и 35 ч. стирола вводят 10 ч. 10%-ного р-ра полимерной окиси этилена (с мол. в. 12 000) в стироле. К смеси добавляют перекисный инициатор и нафтенат Co, заливают смесь в формы и полимеризуют. Полученный материал обладает хорошими механич. свойствами. Б. Киселев

**35926 П. Фенолальдегидные смолы, обработанные фенилглицидиловым эфиром. Д е - Г р о т е** (Phenol-aldehyde resins reacted with phenyl glycidyl ether. D e G r o o t e M e l v i n) [Petrolite Corp.]. Пат. США 2723249, 8.11.55

Плавкую, растворимую в органич. р-рителях фенолальдегидную смолу (I) оксиалкилируют глицидилфениловым эфиром ф-лы (II) $(R')_nC_6H_4OCH_2\overline{CHCH_2O}$ ($n$ — целое число от 0 до 3 и R' — углеводородный радикал, имеющий ⩽24 атомов С). I получают р-цией между дифункциональным одноатомным фенолом (в отсутствие фенолов с функциональностью > 2) и альдегидом, имеющим ⩽8 атомов С и одну реакционноспособную группу по отношению к фенолу. Применяемый для р-ции фенол должен иметь ф-лу $HOC_6H_4R$, где R — углеводородный радикал, имеющий ⩽24 атомов С и стоящий в *орто*- или *пара*-положении. На 1 моль I берут ⩾2 молей II; продукт р-ции растворим в органич. р-рителях. Р-цию между I и II проводят при т-ре ниже т-ры разложения компонентов и продукта р-ции. Ю. Васильев

**35927 П. Усовершенствованные смоляные композиции. М а р т и н** (Compositions résineuses perfectionnées. M a r t i n R o b e r t W.) [Cie Fse Thomson-Houston]. Франц. пат. 1080794, 13.12.54 [Chimie et industrie, 1956, 75, № 1, 106 (франц.)]

Для ускорения отверждения новолачных смол под действием гексаметилентетрамина к ним добавляют

мономерное эпоксидное соединение и отверждают смесь обычным способом при нагревании под давлением. Я. Кантор

**35928 П. Фенольные смолы, содержащие алюминий** (Aluminium-containing phenol resins) [Chemische Werke Albert]. Австрал. пат. 167309, 12.04.56

Способ получения смол, содержащих алюминий, связанный с некоторыми из свободных OH-групп смолы, состоит в том, что фенолят Al конденсируют с альдегидами и (или) кетонами, или же обрабатывают готовую фенольную смолу алкоголятами Al. А. Жданов

**35929 П. Меламинформальдегидные сиропообразные смолы** (Melamine-formaldehyde syrups) [The British Oxygen Co., Ltd]. Австрал. пат. 164421, 18.08.55

К р-ру, содержащему $\leqslant 80\%$ продукта конденсации меламина (I) и $CH_2O$, в воде или водно-спиртовой смеси, прибавляют 0,01—2% $Na_2B_4O_7$ (от веса взятого **I** и $CH_2O$) или аналогичного в-ва. Степень конденсации смолы такова, что при соотношении полимер : вода = 1 : 1 или 1 : 4 осаждения не происходит. Полученные сиропы выдерживают длительное хранение при 20—35°. В. Шведов

**35930 П. Способ получения этерифицированных меламиноформальдегидных смол** (Procédé de préparation de résines mélamine formaldéhyde éthérifiées) [Beck Koller & Co (England) Ltd]. Франц. пат. 1083904, 13.01.55 [Chimie et industrie, 1956, 75, № 1, 105—106 (франц.)]

Меламин конденсируют с водн. р-ром $CH_2O$ или выделяющим $CH_2O$ в-вом в присутствии щел. катализатора $(CaOH)_2$, $Ba(OH)_2$, $Sr(OH)_2$); далее продукт р-ции конденсируют (предпочтительно после удаления большей части воды) с алифатич. спиртом с 3—5 атомами C в присутствии кислого катализатора, получаемого пропусканием струи $CO_2$ в реакционную смесь. Я. Кантор

**35931 П. Способ перевода растворимых плавких аминопластов в нерастворимое и неплавкое состояние. Д'Алельо** (Verfahren zur Umwandlung löslicher, schmelzbarer Aminoplaste in den unlöslichen, unschmelzbaren Zustand. D'Alelio Gaetano F.) [Allgemeine Elektricitäts-Ges.]. Пат. ФРГ 924053, 24.02.55

Способ состоит в смешении аминопластов (из замещ. и незамещ. мочевины или тиомочевины и $CH_2O$, $CH_3CHO$, акролеина, кротонового альдегида или их смесей, с пластификаторами или без таковых) с солями эфиров аминокарбоновых к-т ф-лы $HAN(R')_2[C(R')_2]_nCOOR$, где R — алкил, алкилен, арил, арилен, аралкил, алкарил или нафтил, R′ — H или R, HA — органич. или неорганич. к-та, а *n* — любое целое число. Эти соли являются одновременно и скрытыми агентами отверждения и пластификаторами. Так, смесь (в *г*) 60 мочевины, 15 28%-ного $NH_4OH$, 160 37,1%-ного водн. р-ра $CH_2O$ и 0,04 NaOH (в 1 *мл* воды) кипятят 1,5 часа и в образовавшемся сиропе растворяют 0,6 *г* $H_2NCH_2COOC_8H_{17} \cdot HCl$. Смесь образует прозрачную быстрозатвердевающую пленку с хорошей водостойкостью. Получаемые аминопласты применяют для произ-ва литых и прессованных изделий, для покрытий, клеев или замазок и для изготовления дугогасящих устройств. Я. К.

**35932 П. Полиуреидополиамиды. Меламед** (Polyureidopolyamides. Melamed Sidney) [Rohm & Haas Co.]. Пат. США 2720508, 11.10.55

Водорастворимые полиуреидополиамиды получают нагреванием ε-капролактама при 150—250° с алкиленполиамином (содержащим 2—3 атома C в алкиленовой группе) в молекулярном соотношении 1—3 : 1; образующийся водорастворимый конденсат нагревают затем с мочевиной при 100—200° с выделением $NH_3$. Я. Кантор

**35933 П. Полимерные продукты конденсации диаминотриазина с диаминами и способ их получения. Джойс, Роленд** (Diaminotriazine-diamine condensation polymers and preparation of same. Jouce Robert Michael, Jr, Roland John Richard) [E. I. du Pont de Nemours & Co.]. Пат. США 2723244, 8.11.55

Линейные полиамиды имеют цепь, содержащую элементарные звенья ф-лы $N{=}C(NR''{-})N{=}C(R')N{=}CN(R''')B{-}$, где R′, R″ и R‴ — атомы H или одновалентные углеводородные радикалы, свободные от алифатич. ненасыщ. связей и содержащие каждый $\leqslant 8$ атомов C; B — 2-валентный углеводородный радикал, свободный от алифатич. ненасыщ. связей и содержащий $\leqslant 12$ атомов C. Полимеры используют для изготовления пленок и волокна. Я. Кантор

**35934 П. Получение неплавких смол. Саймонс** (Preparation of infusible resins. Simons John K.) [Allied Chemical & Dye Corp.] Канад. пат. 513639, 14.06.55

Продукты, превращающиеся в неплавкую смолу, получают взаимодействием формальдегида с продуктом р-ции дициандиамида и семикарбазида (гидразида, содержащего $\leqslant 2$ гидразидных групп и состоящего только из атомов C, H, N и O). Полимеры могут быть модифицированы спиртом. А. Жданов

**35935 П. Отверждающиеся эмульсии, применяемые в качестве связующих и процесс их получения. Шиблер** (Hardenable emulsion serving as binding agent and process of making same. Schibler Luzius) [Ciba A.-G.]. Канад. пат. 506765, 26.10.54

Для получения отверждающихся эмульсий, применяемых в качестве связующих для закрепления пигментов на волокнистых материалах, к эмульсии добавляют на любой стадии ее получения водорастворимый эфир устойчивого, неограниченно смешивающегося с водой алифатич. спирта и метилольных производных мочевины, тиомочевины, гуанидина или меламина. Эмульсия состоит из водн. дисперсионной среды, содержащей кислотный казеин, переведенный в р-р при помощи щел. в-ва и дисперсной фазы, состоящей из частично смешивающейся с водой органич. жидкости с т. кип. ~ 100—200°, которая не реагирует с водн. фазой и составляющими ее компонентами. А. Дабагова

**35936 П. Способ получения смешанных линейных полиамидов** (Verfahren zur Herstellung von gemischten linearen Polyamiden) [Thüringische Zellwolle A.-G. Zellwolle- und Kunstseide-Ring G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 927292, 5.05.55

Способ получения смешанных линейных полиамидов отличается тем, что в качестве компонентов для поликонденсации применяют смеси дикарбоновых к-т и диимидов ω, ω′-дикарбоновых к-т, а также диамины, в которых у каждого атома N имеется хотя бы один реакционноспособный атом H. Реагирующие в-ва берут в эквивалентных кол-вах и при необходимости вводят в смесь другие в-ва, способные к образованию линейных полимеров. Р-цию проводят в присутствии щел. или кислотного катализаторов. Полимеры применяют в качестве диспергаторов, пластификаторов для получения лаков, волокна, пленок и т. п. Напр., смесь (в вес. ч.) 1,6-гексаметилен-*бис*-сукцинимида 56, адипиновой к-ты 116,8 и гексаметилендиамина 116 нагревают длительное время в автоклаве, в атмосфере $N_2$ при 180° и затем повышают т-ру до 260—270°. Конденсация заканчивается по достижении требуемой вязкости полимера. М. Альбам

**35937 П. Полиуретаны из пиперазина. Уитбеккер** (Polyurethanes from piperazine. Wittbecker

Emerson L.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2731446, 17.01.56

Патентуются полиуретаны с элементарным звеном ф-лы [—C(=O)N(CH$_2$)$_2$N(CH$_2$CH$_2$)C(=O)ORO—]$n$ (I), где $n$ целое число, —ORO— остаток этиленгликоля, пентагликоля (2,2-диметилтриметиленгликоля), 1,4-циклогександиола или *бис*-2,2-(4-оксициклогексил)-пропана. Эти полимеры имеют т. пл. > 200°. В частности, *транс*-форма полимера ф-лы **I**, где R — остаток 1,4-циклогександиола имеет т. пл. > 390°. Патентуются также пленки и волокно из указанных полимеров. Напр., 200 *мл* бензола эмульгируют в 200 *мл* воды, содержащей 2 *г* лаурилсульфата Na. К эмульсии добавляют 24,2 *мл* водн. р-ра, содержащего 4,3 *г* пиперазина и 4 *г* NaOH, растворенного в 20 *мл* воды. Эмульсию охлаждают до 5° и быстро вводят при перемешивании р-р 9,35 *г* этилен-*бис*-хлороформиата в 20 *мл* бзл. Выпадающий полимер полностью осаждают добавлением ацетона, фильтруют, промывают водой и высушивают. Полимер имеет характеристич. вязкость 1,51. Пленки, полученные сплавлением полимера при 260°, имеют аморфный характер и обладают водопоглощением 16%, но быстро переходят в кристаллич. форму (для которой уд. в. 1,35, водопоглощение 12,5%) с. т. пл. 245°. Полимер в кристаллич. модификации растворим на холоду в хлф. и *м*-крезоле, и при нагревании в циклогексаноне и диметилформамиде. Аморфный полимер растворяется в 80%-ном (по объему) спирте. А. Жданов

**35938 П. Способ получения кремнийсодержащих продуктов конденсации с высокой термостойкостью. Шварц, Кухен** (Verfahren zur Herstellung eines siliciumhaltigen Kondensationsproduktes hoher Wärmebeständigkeit. Schwarz R., Kuchen Wilhelm) [Siemens-Schuckertwerke A.-G.]. Пат. ФРГ 930480, 18.07.55

Способ получения кремнийсодержащих связующих с высокой термостойкостью для композиций, содержащих слюду, стеклянные волокна, асбест, кварцевую муку, заключается в том, что α-оксикарбоновые к-ты или их сложные эфиры обрабатывают тетрагалоидсиланами при 60° и конденсируют полученные продукты при повышенной т-ре. Напр., 52 *г* метилового эфира салициловой к-ты обрабатывают в среде 100 *мл* хлф. 19 *мл* SiCl$_4$. Через 2 часа от продукта р-ции отгоняют р-ритель и остаток нагревают под вакуумом при 100—300° (лучше 220°) до образования высоковязкого масла. После охлаждения получается смола, растворимая в кипящих хлоруглеводородах. Б. Киселев

**35939 П. Смолообразные полиэфиры из фосфиновых кислот. Зенфтман, Мак-Гилливри** (Artificial resinous phosphonic polyesters. Zenftman Henryk, McGillivray Roy) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Канад. пат. 509962, 8.02.55

Полимер содержит элементарные звенья ф-лы — P(=O)(R')OR''O—, где R' — циклопарафиновый радикал (циклопентил или циклогексил), R'' — радикал в-ва ф-лы HO—R''—OH, которое является диоксиароматич. производным и не содержит других реакционноспособных заместителей; OH-группы связаны непосредственно с ароматич. ядром и находятся не у соседних атомов C. Конденсацию проводят при нагревании в течение нескольких часов при 100—190° в начале р-ции и при 200—300° в конце. Процесс протекает с выделением HCl; катализатором р-ции является Sn. Для р-ции применяют дихлориды циклопарафинфосфиновых к-т (напр., дихлориды циклопентил- или циклогексилфосфиновой к-т). Ю. Васильев

**35940 П. Способ получения смол** (Verfahren zur Herstellung harzartiger Körper) [Polyplast Ges. für Kautschukchemie m. b. H.]. Пат. ФРГ 933232, 22.09.55

Экстракты, получаемые при обработке смазочных масел селективными р-рителями (фурфуролом), обрабатывают при повышенной т-ре (при 80—120°) HNO$_3$ такой конц-ии, которая не действует нитрующе, напр. 50—60%-ной HNO$_3$; после добавления к-ты массу дополнительно нагревают некоторое время при более высокой т-ре, напр., при 130—140°. Так, к 405 *г* фурфуролового экстракта ($d^{20}$ 1,000—1,012; вязкость по Энглеру при 99° 7,4—9,5; т. воспл. 265°; кислотное число 0,07; число омыления 0,49; твердые асфальты 0,03%; зольность 0,044%) прибавляют в течение 5 час. при 80—100° 125 *мл* 50%-ной HNO$_3$, повышают т-ру до 130—140° и выдерживают 1 час. Получается 460 *г* красно-бурой пористой смолы с т. размягч. 56,8°. Я. Кантор

**35941 П. Термореактивные и отвержденные композиции на основе полимеров моноолефина и окиси углерода и способы их получения. Пинкни** (Thermosetting and thermoset compositions comprising monoolefin-carbon monoxide polymers and process for obtaining same. Pinkney Paul S.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Канад. пат. 507355, 16.11.54

Способ получения термореактивной композиции состоит в том, что смесь р-ра полимера, фурфурола, взятого в кол-ве по крайней мере равном весу полимера, и основного соединения в кол-ве 1—15% от веса полимера нагревают при т-ре от —75° до т-ры кипения в течение ≥ 30 мин. и смешивают полученный продукт с формальдегидом, взятым в кол-ве 10—50% от веса полимера. Полимер состоит из 50—80 мол.% моноолефина, содержащего 2—4 атома C, и 20—50 мол.% CO. В-ва щел. характера (щел. или щел.-зем. соединения) вводят в р-р фурфурола и полимера при т-ре от 25° до т-ры кипения р-ра для увеличения ненасыщенности полимера, соответствующей по крайней мере 5%-ной потере кислорода. М. Колосова

**35942 П. Синтетическая смола и способ ее производства из фуракролеина, фурфурола и формальдегида** (Résine synthétique, et procédé de fabrication de celle-ci à partir de furacroléine, furfural et formaldéhyde) [Electro-Chemical Engineering Mfg. Co.]. Франц. пат. 1086450, 11.12.54 [Chimie et industrie, 1956, **75**, № 1, 106 (франц.)]

Фуракролеин [3-(2-фурил)-пропеналь], фурфурол и CH$_2$O, взятые в определенных кол-вах, конденсируют в водн. среде с pH < 4 до прекращения образования осадка в пробе смолы, охлажденной до —1,1° и находящейся еще в жидком состоянии. Я. Кантор

**35943 П. Композиции из простых эфиров целлюлозы.** (Cellulose ethers and cellulose ether compositions) [Hercules Powder Co]. Англ. пат. 734968, 10.08.55

Стабильность вязкости и окраски простых эфиров целлюлозы, растворимых в органич. р-рителях (смешанные простые и сложные эфиры с преобладанием простых эфирных групп), улучшают введением фенольного стабилизатора и смолообразного эпоксисоединения, содержащего ≥ 1 эпоксигруппы. В качестве фенольных стабилизаторов применяют следующие производные фенола (**I**): крезол, бутил-**I**, диизобутил-**I**, *о*- и *n*-*втор*-амил-**I**, *n*-*трет*-амил-**I**, ди-*втор*-амил **I**, ди-*трет*-амил-**I**, *n*-циклогексил-**I**, октил-**I**, *трет*-бутил-*n*-крезол, метилен-*бис*-*n*-крезол, ди-(оксиметилфенил)-метил-*n*-крезол и метилен-*бис*-(*трет*-бутил)-*n*-крезол. В качестве эпоксисоединений применяют полиглицидолы, продукты конденсации глицидола или эпигалоидгидринов с *бис*-фенолами, напр. с *бис*-(4-оксифенил)-2,2-пропаном. В качестве эфиров целлюлозы применяют: этил-, пропил-, этилпропил-, этилбутил-, метилэтил-, этилоксиэтил- и бензилцеллюлозу. В формовочные и другие композиции можно вводить пластификаторы, напр., полистирол, смолы, воски, пигменты и красители. Напр., для пластич. материала применяют смесь

парафина, сырого касторового масла и очищ. касторового масла. Полиглицидолы получают нагреванием глицидола при 100° или обработкой его $SnCl_2$ при —25°. Ю. Вендельштейн

**35944 П. Нейтральные эфиры ортофосфорной кислоты** (Neutral orthophosphate esters) [Lankro Chemicals, Ltd]. Англ. пат. 734764, 734765, 10.08.55

Пластификаторы для поливинилхлорида имеют ф-лу $(O=)P(OR)(OR')(OR'')$. По пат. 734764 R — тетрагидрофурфурил, а R' и R'' — одинаковы или различны и представляют собой фенил, крезил или ксилил. По пат. 734765 R — тетрагидрофурфурил или первичный алкил, содержащий 1—12 атомов С или же алкоксиэтил, алкоксигруппа которого содержит 1—12 атомов С. R' — алкилфенильный радикал, имеющий по крайней мере одну разветвленную боковую цепь и содержащий в боковых цепях в целом 4—9 атомов С; R'' — то же что и R' или фенил. Напр., для пластификации применяют октилфенил-фенил-изооктилфосфат (октилфенол получают алкилированием фенола диизобутиленом, а изооктанол — оксосинтезом), октилкрезил-фенил-алкилфосфат (алкил — остаток смеси спиртов, полученных оксосинтезом из $C_7$ — $C_9$-олефинов), *бис*-(октилфенил)-бутоксиэтилфосфат или *бис*-(октилфенил) тетрагидрофурфурилфосфат. А. Жданов

**35945 П. Нейтральные эфиры ортофосфорной кислоты** (Neutral orthophosphate esters) [Lankro Chemicals, Ltd]. Англ. пат. 734767, 10.08.55

Пластификаторы для поливинилхлорида имеют ф-лу $RO(R'O)P(=O)OC_6H_4C(R'')(R''')C_6H_4OP(=O)(OR)OR'$, где R — первичный алкил с 1—12 атомами С или алкоксиэтил, в котором алкильная группа имеет 1—12 атомов С или же тетрагидрофурфурил, причем оба R одинаковы; R' — фенил, крезил или ксилил (оба R' также одинаковы); R'' и R''' — Н или алкил, причем R'' и R''' одинаковы или различны и содержат суммарно $\leqslant$ 3 атомов С. Группы соединены с ядрами в пара-положении. В частности патентуются пластификаторы в которых R'' и R''' — метил, R' — фенил, а R — тетрагидрофурфурил, бутоксиэтил или остаток смеси первичных гептиловых, октиловых и нониловых спиртов, полученных оксосинтезом. А. Жданов

**35946 П. Способ получения пластических масс. Плас, Ван-Дейк** (Verfahren zur Herstellung plastifizierter Massen. Plas Franciscus Johannes Fredericus van der, Dijk Christiaan Pieter Van) [N. V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Пат. ФРГ 925253, 17.03.55

В качестве пластификаторов для высокополимерных в-в применяют смешанные полимеры с мол. в. $< 3000$, имеющие $\geqslant$ 1,8 и $\leqslant$2,5 СООН-групп на одну $C_6H_5$-группу и 4—10 алифатич. атомов С на каждую СООН-группу. Такими пластификаторами могут быть сополимеры ненасыщ. алифатич. эфиров карбоновых к-т, напр. метилакрилата, диэтилмалеината и производных стирола (напр., галоидированного стирола), также с добавкой олефинов. Напр., поливинилхлорид пластифицируют сополимером стирола и метилметакрилата (1 : 2) с мол. в. 470, полученным сополимеризацией мономеров при 230°, в присутствии 1% перекиси бензоила. Ю. Васильев

**35947 П. Растворитель, пластификатор и вещество, вызывающее набухание. Фукс, Шталлер** (Lösungsmittel, Quellungsmittel und Weichmacher. Fuchs Otto, Staller Anton) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning.]. Пат. ФРГ 929932, 7.07.55

В качестве р-рителя, пластификатора и в-ва, вызывающего набухание политрифторхлорэтилена предлагается циклогексанон и его алкил- и (или) хлорсодержащие производные и нециклич. кетоны с т. кип. $> 110°$, которые содержат по крайней мере одну алкильную или арильную группу и (или) атомы Cl, также в сочетании с другими р-рителями. В качестве пластификаторов предлагаются вышеназванные соединения с т. кип. $> 300°$. В частности для указанных целей предложены циклогексанон, ацетофенон, хлордиизопропилкетон, диметилацетофенон, метилциклогексанон, хлорацето- и хлорпропиофенон, форон, окись мезитила, смеси равных кол-в ацетофенона и 1,1,2,2-тетрафтор-3,3,4,4-тетрахлорциклобутана или хлордиизопропилкетона и 2-хлорбензотрифторида. Б. Киселев

**35948 П. Способ получения окрашенного поливинилбензаля. Ланц, Скофилд** (Verfahren zur Herstellung von gefärbtem Polyvinylbenzal. Lantz Louis Amedee, Schofield Arthur) [The Calico Printers' Association Ltd]. Пат. ФРГ 929992, 7.07.55

Порошок поливинилацеталевой смолы со средней величиной частиц 1,5—4 μ, полученной р-цией поливинилового спирта по крайней мере с одним ароматич. альдегидом, окрашивают мало растворимым в воде основным красителем, содержащим одну или несколько замещ. или незамещ. $NH_2$-групп, и (или) фенольные или енольные ОН-группы (напр., акронгельб Т, таннинооранж R, родамин B, маджента, судан G, ализарингельб R). Красители применяют в водн. р-ре или суспензии, куда вводят поливинилбензаль или добавляют краситель в реакционную среду в процессе или после образования полимера. В последнем случае краситель должен быть устойчив при pH 0,2—2,6. Напр., 50 *г* поливинилового спирта растворяют в 950 *мл* воды, обрабатывают 10 *мл* 10%-ной $H_2SO_4$ и эмульсией 85 *г* β-нафтальдегида в 112,5 *мл* 2%-ного р-ра диоктилсульфосукцината Na. Смесь сильно перемешивают 1 час при 80°. Продукт фильтруют, промывают и отжимают до содержания 50 вес.% твердого остатка. 200 *г* продукта суспензируют в дисперсии 3 *г* судана G в 1000 *мл* воды и перемешивают 1 час при 50°. После фильтрации, промывки и сушки получают оранжевожелтый порошок, который применяют в качестве пигмента. Ю. Васильев

**35949 П. Простые эфиры целлюлозы, стабилизированные $SO_2$ и терпеном. Пайл, Уиггам** (Cellulose ethers stabilized by $SO_2$ and a terpene. Pyle George H., Wiggam David R.) [Hercules Powder Co.]. Канад. пат. 517375, 11.10.55

С целью стабилизации вязкости и цвета композиции на основе эфиров целлюлозы (напр., этилцеллюлозы) в процессе формования и при последующем действии тепла и света в композицию предварительно вводят бесцветное, содержащее $SO_2$ соединение, не меняющее окраски при нагревании, выделяющее $SO_2$ при 200° и не реагирующее как к-та сильнее, чем $H_2SO_3$, в частности диэтилсульфит или бутадиенсульфон, в кол-ве, соответствующем 0,005—2% связанной $SO_2$ от веса эфира целлюлозы. В смесь вводят также 0,5—5% терпена ф-лы $TC_6H_2R_2OH$, где T — остаток циклич. насыщ. терпена, а R — Н, алкоксил или насыщ. углеводородный радикал, в частности 1-*п*-фенилол-*п*-ментан, и нагревают композицию до т-ры, при которой происходит выделение $SO_2$. Я. Кантор

**35950 П. Растворители и фиксативы. Микшик** (Produits tels que solvants ou fixatifs. Mikschik Edgar) [Chemomedica Chemikalien und Arzneimittel Vertriebsgesellschaft Creutzberg & Co.]. Франц. пат. 1090513, 31.03.55 [Dtsch. Farben. Z., 1955, **10**, № 3, 91 (нем.)]

Растворители для природных и искусств. смол, производных целлюлозы, растительных экстрактов и пахучих в-в состоят из ацеталей глицерина, напр. этилиден- и изопропилиденглицерина. Они не имеют запаха и смешиваются в любом соотношении с обычными р-рителями, напр., с водой, метиловым или эти-

ловым спиртом, сложными эфирами или хлорированными углеводородами (хлф.). Получаемые р-ры содержат 30—50% ацеталя. М. Альбам

**35951 П. Композиции, состоящие из отвердевающих при действии кислоты термореактивных смол. Йорти** (Compositions comprising acid-curing thermosetting resins. Yourtee John A.) [American Viscose Corp.]. Канад. пат. 514988, 26.07.55

Патентуется сухая, нейтр. пресскомпозиция, состоящая из отвердевающей при действии к-ты термореактивной смолы и скрытого отвердителя, применяемого при 135—165°. Скрытый отвердитель — соль гексаметилентетрамина ф-лы: $(C_6H_{12}N_4)mR_nX$, где R — алифатич. углеводородный радикал, арилзамещ. алифатич. углеводородный радикал или алифатич. углеводородный радикал, содержащий алкильную группу, связанную с кислородсодержащим радикалом (напр., с алкокси-, аминокарбонильной, арилкарбонильной, алкокси- или арилоксикарбонильной группой), X — анион к-ты, в свободном состоянии ускоряющей отверждение термореактивной смолы, $p$ — целое число, равное 1—4, $m$ = от $p$ до 4 $p$ и $n$ = от 1 до 4 $p$. Композиция устойчива при хранении в нормальных условиях при т-ре < 135°. Примеры отвердителя: сульфат, тиоцианат и бензоат метилгексаметилентетраминиййодида, цетил-, гептил- и аллилгексаметилентетраминиййодид, этилгексаметилентетраминийбромид, изопропилгексаметилентетраминийбензолсульфонат, метилендигексаметилентетраминийдийодид и бензилгексаметилентетраминийхлорид. Ю. Васильев

**35952 П. Получение пресспорошков на основе шеллака и бхилаванской смолы. Сиддики, Сарин, Варма** (Production of moulding powders from shellac and bhilawan resins. Siddiqui Salimuzzaman, Sarin Kumar, Varma Jyoti Prasad). Пат. США 2707686, 3.05.55

Пресспорошки изготавливают горячим смешением волокна, полученного размолом древесины, на поверхности которого осажден шеллак и бхилаванская смола. Содержание шеллака и бхилаванской смолы в порошке составляет ~20%; на 34 ч. шеллака берется 6 ч. бхилаванской смолы. Ю. Васильев

**35953 П. Способ изготовления скрытых очков из термопластов. Миллер-Ури, Беккер** (Verfahren zur Herstellung von Haftgläsern aus thermoplastischen Kunststoffen. Miller-Uri Hanns, Becker Richard) [F. Ad. Miller Söhne]. Пат. ФРГ 939654, 1.03.56

Способ состоит в том, что смесь порошкообразного полимера и мономера (поли- и монометилметакрилат в соотношении 4 : 1) с добавлением небольшого кол-ва перекиси бензоила прессуют в форме из кислотостойкой стали, стекла и т. д. при 50—100° и 100—200 *кГ/см²* в течение нескольких минут (до 2 час.). В процессе прессования происходит полимеризация мономера. Приспособление для формования представляет собой стакан, в который вкладывается матрица. После заполнения формы пластиком сверху вставляют пуансон, устанавливают под прессом и прилагают давление, после чего затягивают муфту, навинчивающуюся на стакан так, что она прижимает пуансон, извлекают форму из пресса и заканчивают полимеризацию под давлением. Под матрицей расположена пружинная шайба, выталкивающая матрицу из стакана при распрессовке. Ю. Тягунов

**35954 П. Способ и устройство для непрерывного изготовления формованных изделий из синтетических термопластичных смол. Коломбо** (Procédé et appareil pour la production continue d'articles façonnés en résines synthétiques ou artificielles, plus particulièrement thermostatiques. Colombo R.). Франц. пат. 1051304, 14.01.54 [Kunststoffe, 1955, 45, № 8, 349 (нем.)]

Устройство для непрерывного получения пустотелых изделий отличается тем, что форма, состоящая из двух раздвигающихся половин, укреплена на карусельном столе. Пластич. масса выдавливается из шприц-машины в виде трубки, конец которой вводят в раскрытую форму. При закрывании формы трубка отрезается от остальной части спец. выступами. Непосредственно после закрытия формы в полость изделия вводят трубчатую иглу, с помощью которой подают сжатый воздух, опрессовывающий массу по стенкам формы. При дальнейшем движении стола отформованное изделие охлаждается, и при следующей остановке машины иглу вынимают из гнезда формы, открывают последнюю с помощью конуса, и выгружают изделие. М. Альбам

**35955 П. Производство слоистых облицовочных материалов. Вихерек** (Způsob výroby vrstvených hmot, vhodných rejměna za obkladový materiál. Vicherek Dominik). Чехосл. пат. 83883, 1.05.55

Патентуется способ изготовления слоистых облицовочных материалов, состоящих из тонкого (0,25—0,4 *мм*) деревянного шпона (напр., букового), помещенного между двумя слоями бумаги, пропитанной р-ром низкоконденсированных синтетич. смол. Нижний слой бумаги может быть окрашен. Материал прессуют, причем окраска переходит с бумаги в древесный слой. Для придания изделию вида полированного дерева материал затем может подвергаться шлифовке. Ю. Васильев

**35956 П. Производство пленок или листов из пластмасс** (Manufacture of plastic films or sheets) [Union Carbide & Carbon Corp.]. Англ. пат. 713200, 4.08.54

Непрерывный процесс произ-ва пленок или листов из полиэтилена состоит в том, что полимер с мол. в. ⩾15 000 и т. пл. ~ 108—112° каландрируют при т-ре выше т-ры размягчения (напр., при 130—160°) и после выхода пленки из последней пары валков (толщина пленки ⩾0,1 *мм*) ее растягивают в горячем состоянии и быстро охлаждают до т-ры ниже т-ры размягчения (напр., до 30—40°); пленка при охлаждении находится в растянутом состоянии. В качестве смазывающих в-в, вводимых в полимер, применяют жирные к-ты (стеариновую, олеиновую, пальмитиновую), их соли или эфиры многоатомных спиртов. Полимер может содержать в качестве антиоксиданта небольшие кол-ва растворимого в жирных к-тах продукта конденсации амилфенола и формальдегида, дифениламин, фенил-β-нафтиламин, гидрохинон или фенолы с мол. в. > 200. Охлаждение пленки осуществляется с помощью нерастворяющих пленку жидкостей (воды). Напр., 0,5 ч. стеарата Zn и 0,2 ч. продукта конденсации амилфенола и формальдегида добавляют при 150° к 100 ч. полиэтилена с мол. в. 20 000. Смесь загружают на каландры, вращающиеся с окружной скоростью 9,12 *м/мин* и нагретые до 145—150°. Пленка толщиной 0,1 *мм* после выхода из валков погружается в воду с т-рой 30° и наматывается на приемный вал с окружной скоростью 36,5 *м/мин*. Расстояние от точки схода пленки с валков до места погружения в воду составляет 10—15 *см*. Готовая пленка имеет толщину 0,025—0,03 *мм*. Б. Киселев

**35957 П. Усовершенствования в области производства материалов из полиэтилентерефталата. Баллон, Рутлинг** (Perfectionnements apportés à la fabrication de matières composites au téréphtalate de polyéthylène. Ballon Jack W., Roetling Joseph A.) [E. I. du Pont de Nemours & Co.]. Франц. пат. 1079668, 1.12.54 [Chimie et industrie, 1956, 75, № 1, 107 (франц.)]

Пленка из полиэтилентерефталата покрыта с одной

или обеих сторон связанным с ней слоем металла толщиной 0,01—0,2 μ. Я. Кантор

**35958 П. Способ производства оболочек для начиненных изделий** (Process for the production of stuffed products) [American Viskose Corp.]. Англ. пат. 704103, 17.01.54

Патентуется установка для непрерывного получения оболочек для различных изделий (колбас и т. п.). Пластик из сопла выдавливают в осадительную ванну и получают трубку, которая проходит между тремя парами зажимных роликов. Зажатый в трубке воздух заставляет трубку растягиваться поперек, причем последняя пара роликов имеет бо́льшую скорость, чем предыдущая, в результате чего трубка претерпевает также продольное растяжение. Трубка затем обрызгивается из соответствующего приспособления, проходит через промывную ванну или через несколько ванн, в которых, напр., завершается регенерация целлюлозы, и попадает в сушильную камеру. Воздух, находящийся в трубке и зажимаемый роликами, вновь раздувает трубку до нужного диаметра, и она затем разрезается по образующей ножом и развертывается в ленту, разрезаемую далее вращающимися ножами на две или несколько более узких лент. Каждая лента направляется к отдельной начиночной машине, где на одну из кромок ленты роликом наносится р-ритель или клей, после чего при прохождении ленты через муфту обе кромки накладываются друг на друга и прижимаются ремнем к соплу, через которое подается начинка, в результате чего образуется шов. Формование, растяжение и разрезание трубки можно производить отдельно от операций склеивания трубок из листов и их начинки. Трубка может быть изготовлена из синтетич. смол, регенерированной целлюлозы, простых или сложных эфиров целлюлозы, желатины или казеина. Я. Кантор

**35959 П. Способ получения трубок с неслипающимися стенками из кристаллического полимера винилиденхлорида. Франсис** (Process for the manufacture of crystalline vinylidene chloride polymer tubing whose walls do not cohere. Francis Kenneth G.) [The Dow Chemical Co.]. Канад. пат. 510498, 1.03.55

Охлаждённую трубку, изготовленную из кристаллич. поливинилиденхлорида, пропускают в вертикальном направлении между двумя парами сдавливающих роликов в сплющенном состоянии; в трубку с целью вытягивания и рекристаллизации вводят под давлением воздух до тех пор, пока не прекратится дальнейшее растяжение трубки в радиальном направлении и продолжается только удлинение сплющенной части ее по направлению к нижним роликам. Внутри трубки над нижними сжимающими роликами помещают мелкий порошок кристаллич. поливинилиденхлорида в сетчатом мешке, сквозь который производится опудривание внутренней поверхности трубки во избежание слипания ее при прохождении через верхние сдавливающие ролики. Частицы порошка должны проходить через сито 100 меш. Ю. Васильев

**35960 П. Способ производства бесшовных пустотелых изделий. Опавский** (Process for the production of seamless hollow structures. Opavsky W.). Англ. пат. 706632, 31.03.54

Способ состоит в том, что твердую заготовку соответствующей формы из набухающих пластич. материалов обрабатывают жидкостями, вызывающими набухание поверхностных слоев заготовки, после чего нагревают при т-ре, вызывающей быстрое испарение жидкости с поверхности; в результате испарения поверхность заготовки упрочняется и твердеет, а внутренние слои остаются набухшими. Образующиеся во внутренних слоях пары разрывают заготовку по сердцевинному слою и раздувают ее с образованием желаемого пустотелого изделия. Желательно, чтобы применяемая жидкость имела низкую т-ру кипения, но не была слишком хорошим р-рителем материала при ~ 20°. При нагревании жидкость должна вызывать набухание и растворение внутреннего, первоначально ненабухающего слоя. Можно также использовать смесь жидкостей, напр., смесь р-рителя и разбавителя. Заготовка может быть вырезана в соответствии с формой будущего изделия, напр. в форме пленки, ленты, полосы или трубы и может быть изготовлена из целлюлозы и ее производных, каучука, или термопластичных смол. Заготовку нагревают, пропуская ее через нагретую камеру или ванну, содержащую нагретое парафиновое масло. Теплоноситель может содержать мягчители (эфиры фталевой к-ты) или ускорители вулканизации. Нагрев может осуществляться также с помощью ИК-лучей или токами ВЧ. Готовое изделие может быть обработано для удаления остатков в-ва, вызывающего набухание. Обычно заготовка расщепляется в середине с образованием изделия, имеющего равную толщину стенок, но при желании одна из поверхностей заготовки может быть подвергнута набуханию более короткое время; в этом случае расщепление происходит ближе к менее набухшей поверхности и изделие будет иметь стенки различной толщины. Напр., полосу из триацетатной пленки погружают на 30 сек. в смесь метиленхлорида и метилового или этилового спирта и высушивают в печи при 120°. При расщеплении образуется бесшовное пустотелое изделие. Аналогично, пленку из невулканизованной резины помещают на 2 мин. в смесь бензина, бензола и метанола и затем нагревают при 150°. Б. Киселев

**35961 П. Пустотелые изделия из термопластичных материалов. Клостерман** (Formhohlkörper aus thermoplastischem Material. Klostermann Kurt) [Alkor-Werk Karl Lissmann K.-G.]. Пат. ФРГ 933656, 29.09.55

Пустотелые изделия из термопластичных материалов (поливинилхлорида, его сополимеров или производных) изготавливают выдуванием предварительно нагретого листового материала в форме. Отличие способа заключается в том, что формуемый лист состоит из нескольких поочередно расположенных мягких и твердых слоев. Такую структуру имеют, напр. упаковочные материалы, лодки и другие плавучие средства. Б. Киселев

**35962 П. Способ пропитки волокнистых масс. Кольмон** (Procédé d'impregnation de masses fibreuses et masses résinofibreuses obtenues. Colmont B. L. A. Mde). Англ. пат. 1044832, 20.11.53 [Chem Zbl., 1955, **126**, № 5, 1172 (нем.)]

Для получения канатов, приводных ремней и подобных изделий, волокнистую массу пропитывают р-ром поливинилацетата (полимер текуч при ~ 20°), пропитанную массу уплотняют механич. способом и покрывают смолами. Напр., пропитывают канат р-ром, содержащим (в вес. ч.) 22 поливинилацетатной смолы, 8 нитроцеллюлозы (11% N), 12 смеси из 40% бутилфталата и 60% октилфталата, 58 смеси из 15% этилацетата и 85% метанола; канат затем уплотняют одновременно вытягиванием и прессованием, после чего пропитывают р-ром, содержащим 15 ч. сополимера винилацетата и винилхлорида (15 : 85), 6 ч. смеси из 40% трикрезилфосфата и 60% октилфталата и 79 ч. смеси из 50% этилацетата и 50% бутилацетата. П. Черкасская

**35963 П. Способ получения композиции, имитирующей перламутр, и изделий с подобным покрытием. Гринстейн** (Method of preparing a nacreous composition and an article carrying a sublimed nacreous

material. Greenstein Leon M.) [The Mearl Corp.]. Пат. США 2713004, 12.07.55

Имитирующее перламутр сублимирующееся в-во нагревают в эвакуированном сосуде до т-ры возгонки и отлагают его на прозрачную пластич. пленку-основу, которая в свою очередь нанесена на гладкую поверхность; пленку с перламутровым покрытием снимают с поверхности, разрезают на части и перерабатывают в искусств. жемчуг. Я. Кантор

**35964 П. Способ получения пористых слоев из термопластичных масс на непористых основах. Щастный, Герлих** (Verfahren zur Erzeugung poröser Schichten aus thermoplastischen Kunststoffen auf nicht porösen Unterlagen. Stastny Fritz, Gerlich Hans) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 934692, 2.11.55

Тонкодисперсные термопластичные массы (полистирол, полиметакрилаты, полиакрилаты), содержащие равномерно распределенные не растворяющие или только вызывающие набухание жидкости (т-ра кипения которых лежит ниже т-ры размягчения пластмасс) закрепляют на основе и нагревают выше т-ры кипения жидкости. Наиболее равномерного распределения жидкого порообразователя в пластике достигают при добавлении его к мономеру до полимеризации. Напр. на электрич. проводник, обработанный р-ром 5 ч. полиизобутилена с мол. в. 200000 и 5 ч. полиизобутилена с мол. в. 50000 в 90 ч. бзн. наносят мелкодисперсный эмульсионный полистирол, содержащий в гомогенно распределенном виде 6% петр. эфира (т. кип. 35—55°). Проводник обрабатывают 10 мин. водяным паром с т-рой 110°, при этом образуется пористый изоляционный слой с хорошими изолирующими свойствами. М. Альбам

**35965 П. Способ получения пористых или микропористых материалов, пластин, листов или покрытий из пластмасс. Берте** (Procédé d'obtention de masses, plaques, feuilles ou surfaces, de matière plastique, poreuses ou micro-poreuses. Berthet H.). Франц. пат. 1082852, 3.01.55 [Chimie et industrie, 1956, **75**, № 1, 105 (франц.)]

Измельченные поливинилхлорид, полистирол, ацетилцеллюлозу и другие термопласты, гранулометрически соответствующие желательной пористости готового продукта, смешивают и формуют в сухом виде без применения внешнего давления, используя лишь силу тяжести зерен и силы возникающего при перемешивании электростатич. взаимодействия. Зерна нагревают до т-ры размягчения, в результате чего они спекаются в точках соприкосновения. Я. Кантор

**35966 П. Способ получения сильноосновных анионитов** (Werkwijze voor de bereiding van sterk basische anionenuitwisselaars) [De Directie van Staatsmijnen in Limburg]. Голл. пат. 75968, 15.09.54 [Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 10, 7154 (англ.)]

Среди третичных сульфониевых соединений, перечисленных в голл. пат. 72245 в качестве анионитов, предпочтительны соединения, в которых с сульфониевым атомом S связаны 40—90% **алкоксиарильных** групп и 10—60% арильных групп и (или) арильных групп, замещ. только алкильными группами. Напр., 300 вес. ч. сухого $AlCl_3$ растворяют в смеси 160 вес. ч. $C_6H_6$ и 200 вес. ч. анизола, вводят в течение 5 час. 87 вес. ч. сухого $SO_2$ при 0°, нагревают смесь 1,5 часа при 50°, выливают в воду, отделяют верхний маслянистый слой и перегоняют его с паром, а водн. слой экстрагируют $CHCl_3$; экстракт присоединяют к маслу, высушивают и концентрируют. 300 вес. ч. полученной сульфониевой соли конденсируют в среде конц. $H_2SO_4$ с 50 вес. ч. $CH_2O$, в результате чего образуется сильноосновный анионит. Я. Кантор

**35967 П. Способ получения клея для склейки на холоду. Докладал** (Způsob přípravy studeného klihu. Dokladal František). Чехосл. пат. 83939, 1.05.55

Способ получения клея состоит в том, что фенол или его гомологи, резорцин или другие полифенолы и их производные конденсируют с формальдегидом. Процесс проводят в две стадии: вначале фенол конденсируют с $CH_2O$, к образовавшимся низкомолекулярным продуктам добавляют резорцин, его гомологи или производные и вновь конденсируют с $CH_2O$, который берется в кол-ве меньшем, чем эквимолекулярное по отношению к фенолу и резорцину так, что получается неотверждаемый конденсат. К готовому холодному клею перед употреблением добавляют $CH_2O$, параформальдегид или в-ва, выделяющие $CH_2O$, их смеси и наполнители, напр. древесную муку. 60 ч. фенола конденсируют при нагревании с 37 ч. 35%-ного $CH_2O$ с добавлением 2% $Na_2CO_3$ в течение 1 часа, постепенно доводя т-ру до 80°. Далее смесь при перемешивании нагревают 1 час. до 92—93°. По охлаждении добавляют к смеси 31 ч. резорцина, 14 ч. 35%-ного $CH_2O$ и 2,5 ч. $Na_2CO_3$ и постепенно нагревают до 80° в течение 1 часа и еще 2 часа до 93—94°. Полученный продукт, по добавлении отвердителя, может применяться как клей. При добавлении 18% параформа время отверждения клея составляет 2,5 часа при 22°, 1 час. при 30° и 20 мин. при 40°. Ю. Васильев

**35968 П. Способ изготовления клея для клише. Лавичка** (Způsob výroby lepidla pro štočky, chattony a pod. Lavička Eduard). Чехосл. пат. 84050, 1.02.55

Для приклеивания цинковых клише в печатных машинах применяют клей, состоящий из полимерных алкильных производных метакриловой к-ты, сплавленных с воском и пластификатором в гомог. массу с добавлением природных или синтетич. смол, а также дикарбоновых к-т, плавящихся при 80—180°. Напр., 100 г полибутилметакрилата (мол. в. 80—300 000), 50—60 г алкилфенольной или модифицированной алкилфенольной смолы с т. размягч. 50—60° и 50—100 г адипиновой к-ты, хорошо перемешивают, напр., на каландре и размалывают. 35 г этой смеси, 8—9 г трифенилфосфата, 4—8 г горного воска перемешивают и сплавляют в гомог. массу при 150—180°, отливают в требуемую форму, напр., в виде палочек и охлаждают. Для приклеивания клише к печатной доске последнюю нагревают до 100—120° и, после нанесения слоя клея нужной толщины, прижимают к нему клише. Ю. Васильев

---

**См. также: Раздел** *Химия высокомолекулярных в-в и рефераты;* Общие вопросы 35497, 35533, 35569, 35840, 35971. Полимеризационные смолы: получение 35426; анализ 34780; применение 34036, 34817, 34867, 36005, 36099, 36121, 36494, 36495. Полиэфирные смолы 35979, 35980, 36004, 36008. Фенолформальдегидные смолы 35319, 35819, 35976, 36456, 36457. Мочевиноформальдегидные смолы 33411, 34011, 34285, 35604, 35605. Полиамидные 35547. Кремнийорганич. соединения 35424, 35610, 35651, 35668, 35974, 35975, 36006, 36016. Пластификаторы 36078. Ионнообменные смолы 34096, 34099, 34102, 34103, 34105, 35240. Лабор. оборудование 34852. Прессформы 36615.

## ЛАКИ. КРАСКИ. ЭМАЛИ. ОЛИФЫ. СИККАТИВЫ

Редактор *М. Ф. Сорокин*

**35969. Годичный обзор по покрытиям. Беррелл** (Coatings. Annual review. Burrell Harry), Industr. and Engng. Chem., 1956, **48**, № 1, 28A—29A (англ.)

Обзор за 1955 г. развития лакокрасочных покрытий, из которых наибольшее значение получили покрытия

на основе мастик, тиксотропных красок и терефталатов для электроизоляционных целей. Для промышленных покрытий представили интерес алюминиевые краски, содержащие микроскопич. сферич. частицы вместо обычных чешуек. Б. Шемякин

35970. **Общие вопросы технологии и последние достижения и проблемы в области красок и защитных покрытий. Ферили** (General technology, recent advances and problems in paints and protective coatings. Fearnley George), Chem. in Canada, 1956, **8**, № 3, 32—34 (англ.)

Общие вопросы применения для произ-ва лаков и красок связующих — высыхающих масел и искусств. смол. Б. Шемякин

35971. **Синтетические смолы для лаков.**— (Kunstharze für Lacke.—), Dtsch. Farben-Z., 1955, **9**, № 7, 265—266 (нем.)

Продолжение таблицы, см. РЖХим, 1956, 48853. Б. Ш.

35972. **Мономерный и полимерный бутилтитанат. Закс, Вертер** (Monomeric and polymeric butyl titanate. Sachs G., Werther F.), Paint Oil and Colour J., 1956, **129**, № 3007, 894, 896, 898 (англ.)

В качестве теплостойкого красочного материала предложены эфиры титановой к-ты; наибольшую ценность представляет бутилтитанат (I), который получается различными способами, напр. из $TiCl_4$ и аммиачного (насыщ. $NH_3$) бутанола. I во влажных условиях гидролизирует со скоростью, зависящей от мол. соотношения с водой. Приведены общие физ.-хим. свойства и применение I. Пленки его имеют неорганич. характер, исключительно теплостойки, непигментированные пленки нестабильны, быстро разрушаются под влиянием влаги. Выбор подходящих для I пигментов и наполнителей ограничивается главным образом металлич. пигментами: Al-пудрой, Cu-бронзой, Zn-пылью, а также графитом, слюдой и т. д. Все другие пигменты, будучи введены в заметном кол-ве, уменьшают твердость пленок, стойкость к царапанию и способствуют их хрупкости. Предложены составы, недостаточно коррозионностойкие, но теплостойкие до 650°: 50 *г* I, 50 *г* Al-пудры, 35 *г* р-рителя (ксилола, толуола или скипидара), 5 *г* алкидной 75%-ной смолы, т-ра сушки 400—550°; другой состав аналогичен, но вместо смолы вводят 10%-ный р-р этилцеллюлозы в толуоле (II). Коррозионностойкий состав, теплостойкий до 450°: 50 *г* I, 50 *г* Zn-бронзы, 5 *г* II, 35 *г* р-рителя; наносят два слоя и затем еще два слоя такого же состава, но с заменой Zn-бронзы Al-пудрой. Библ. 15 назв. Б. Шемякин

35973. **Титановые эфиры. Сидлоу** (Esters of titanium. Sidlow R.), J. Oil and Colour Chemists'Assoc., 1956, **39**, № 6, 415—423 (англ.)

Обзор методов и химизма получения, свойств и применения тетраалкильных эфиров титановой к-ты. Библ. 12 назв. Б. Шемякин

35974. **Силиконовые защитные покрытия для отделки металлов. Гейт** (Silicone protective coatings in metal finishing. Gate P. A. J.), Prod. Finish., 1956, **9**, № 8, 48—51 (англ.)

Краткий обзор силиконовых смол, обладающих повышенной тепло- и погодостойкостью. Б. Брейтман

35975. **Применение силиконовых смол в защитных покрытиях. Уотсон** (The use of silicone resins in protective coatings. Watson T. W.), Trans. Inst. Metal Finish., 1953—1954, **30**, 174—181 (англ.)

35976. **Пластифицированные фенольные смолы. Косатик** (Plastifizierte Phenolharze. Kosatik Fr.), Plaste und Kautschuk., 1955, **2**, № 11, 246—248 (нем.)

Для получения лаковой основы готовилась фенольная смола конденсацией 1 моля фенола и 1,3 моля $CH_2O$ с катализатором $NH_3$ при т-ре 60°. Полученные низкомолекулярные продукты конденсации этерифицировались затем бутанолом и модифицировались высыхающими маслами. Этерификация резолов спиртом имеет следующие преимущества: 1) значительно уменьшает реакционноспособность свободных метилольных групп, при этом резол при повышенных т-рах в результате отщепления бутоксильных групп вновь восстанавливает свою реакционную способность; 2) в результате этерификации отвержденные лаковые пленки получаются сплошными, не содержащими пор и с повышенной эластичностью; 3) вследствие уменьшения полярности смолы повышается ее растворимость в неполярных р-рителях. После достижения определенной степени этерификации резолы приобретают растворимость в высыхающих маслах и способность реагировать с сопряженными двойными связями этих масел, в особенности тунгового. Приводятся результаты определения мол. весов одной из модифицированных тунговым маслом смолы и кривые их распределения. Смола подвергалась дробному осаждению петр. эфиром из бензольного р-ра, причем было получено 8 фракций с мол. весом 300—1415. С. Шишкин

35977. **Краски на основе искусственных смол. Йованович** (Boje na bazi veštačkih smola. Jovanović Božidar), Železnice, 1956, **12**, № 9, 7—11 (сербо-хорв.)

Краткий обзор методов и аппаратуры для произ-ва алкидных смол и лаков на их основе. Л. Песин

35978. **Органические соединения титана и их применение для получения лаков и разбавителей.**— (Composti organici del titanio e loro applicazioni nel campo dei prodotti vernicianti e disperdenti.—), Olii miner., grassi e saponi, colori e vernici, 1956, **33**, № 4, 101—105 (итал.)

Описано применение в лакокрасочной пром-сти простых и комплексных эфиров и ацилпроизводных Ti, а также N-содержащих производных Ti общей ф-лы: $Ti(NHR)_{4-n}R'$(R—H или алкил; R′ — 1-валентный заместитель; *n* — целое число). В. Уфимцев

35979. **Применение ненасыщенных полиэфирных смол — прогресс в области отделки дерева. Хаук** (Fortschritte der Holzoberflächenbehandlung durch ungesättigte Polyesterharze. Hauck K.-H.), Kunststoff-Rundschau, 1956, **3**, № 7, 244—247 (нем.)

Описаны так называемые «100%-ные лаки» (I) без р-рителей на основе ненасыщ. полиэфирных смол и стирола. В отличие от лаков с р-рителями I образуют беспористые, толстые (200—400 μ) однослойные покрытия, значительно более стойкие к воде, вину, ликерам и т. д., а также более глянцевые и прочные во времени, чем нитролаковые. Учитывая кроме того то, что время отделки с помощью I меньше, чем нитролаками в 14 раз, I рекомендуют для отделки мебели, радиоприемников и других изделий из дерева. I имеют следующие недостатки; плохая адгезия к дереву и другим материалам, которая может быть улучшена путем предварительного нанесения порозаполнителя на основе обычных алкидных смол; взаимодействие I с кислородом воздуха, что сводит последующую р-цию полимеризации до минимума и вызывает образование невысыхающих липких пленок (этот недостаток устраняется введением в I небольших добавок парафина, который при нанесении I на поверхность всплывает наверх и образует таким образом защитный слой, предотвращающий окисление); трудности при нанесении I на вертикальные поверхности в связи со «сбеганием» лака (рекомендуется введение в I компонентов, обеспечивающих образование тиксотропных систем); малая жизнеспособность I после смешания с катализатором (20 мин.). Отмечается возможность получения твердых, быстросохнущих и с улучшенной адгезией покрытий при

условии нанесения I без катализатора по так назыв. «реакционно-способному» грунту. Последний представляет собой летучий лак с добавкой катализатора и по желанию может быть пигментирован. При этом срок хранения I приближается к таковому для обычных лакокрасочных материалов. К. Беляева

35980. **Эпоксидные смолы в покрытиях по металлу. Уилер** (Epoxide resins in metal finishing. Wheeler R. N.), Trans. Inst. Metal Finish., 1953—1954, **30**, 158—173 (англ.)

35981. **Нитроцеллюлозные лаки для авиации. Фалковиц, Пич** (Nitrocellulose lacquers for aircraft. Falkowitz A. L., Piech F. E.), Industr. and Engng Chem., 1956, 48, № 8, 1326; Offic. Digest, 1956, **28**, № 379, 71—78 (англ.)

Покрытия камуфляжными эмалями на нитроцеллюлозе (НЦ), нанесенные на наружные алюминиевые поверхности самолетов, растрескивались в процессе эксплуатации при попеременном воздействии низких т-р. Определение поведения свободных пленок НЦ-лаков различных рецептур на приборе, применяемом в металлургии для определения усталости металлов, показало, что основными причинами плохой морозостойкости покрытий являются низкая эластичность и увеличенная толщина слоя. Значительное повышение морозостойкости было получено при замене входившего в состав лака тощего алкида на соевом масле жирным касторовым. Имеющее при этом место ухудшения адгезии устраняли подбором грунта. Значительное улучшение эластичности наблюдалось при замене 1/2″ НЦ более вязкой 5—6″ НЦ и трикрезилфосфата — триоктилфосфатом. Рецептура улучшенной эмали: 5—6″ НЦ — 26, алкид — 58, триоктилфосфат — 16, $TiO_2$ — 45, тальк — 30, целит — 9. Применяемая система покрытия включала нанесение химически активной грунтовки, обычного грунта и НЦ-эмали. К. Беляева

35982. **Теплостойкие покровные электроизоляционные эмали. Забырина К. И., Фромберг М. Б.**, Вестн. электропромышленности, 1956, № 8, 17—23

Для покрытия узлов и деталей электрич. машин, работающих при 180° и в условиях повышенной влажности, рекомендуются электроизоляционные эмали ПКЭ-14 и ПКЭ-15 на основе органосилоксановой смолы, модифицированной полиэфиром. Покрытия указанными эмалями стойки к минер. маслам и смазкам и сохраняют свои свойства при 180° в течение 250—450 час. Проверка влияния различных пигментов на теплостойкость покрытий показала, что все пигменты, в особенности при увеличении их содержания в эмали, снижают теплостойкость. Наилучшими в этом отношении являются окись хрома, железный сурик, литопон, двуокись титана и сернокислый барий. К. Беляева

35983. **Светозащитный лак. Сватек** (Ein wirksamer Strahlenschutz für Textilien. Swatek Wolfgang T.), Z. ges. Textilind, 1955, **57**, № 18, 1201—1203 (нем.)

Рекомендуется покрывать стекла витрин магазинов, окон и фонарей ф-к и т. п. бесцветным лаком «люминекс», который обладает свойством поглощать фиолетовые, синие и УФ-лучи, наиболее энергично разрушающие окраску текстильных изделий. «Люминекс» — нитролак с примесью бесцветных в-в, сорбирующих коротковолновые лучи, наносится на стекло тонким слоем (0,015 *мм*), прочно удерживается на стекле, не повреждается при мытье и протирании стекол. Н. Абрамова

35984. **Лецитин и его применение в лакокрасочной промышленности. Хатт** (Lecithin and its use in the paint industry. Hutt H. H.), J. Oil and Colour Chemists Assoc., 1956, **39**, № 6, 399—413, 413—414 (англ.)

Название «лецитин» (I) относится к продукту, содержащему 55—65% смеси фосфатидов, придающих ему поверхностноактивные свойства и 35—45% растительного масла. I применяется в лакокрасочной пром-сти для предотвращения оседания или всплывания (флотации) пигментов, как в-во способствующее смачиванию, эмульгированию и диспергированию. Приведены относительные кол-ва I для образования мономолекулярной пленки на пигментах и кол-ва I (от веса пигмента) рекомендуемые для различных целей: для матовых покрытий 0,5—1,0%, для улучшения пигментной дисперсии и уменьшения вязкости, до 2% для уменьшения скорости загустевания, оседания пигментов и времени перетира; для эмалей — до 1,5% (при высоком) и до 4% (при низком) соотношении пигмент: связующее для улучшения пигментной дисперсии, 1% для увеличения красящей силы пигмента, 0,5—1,0% для уменьшения оседания, 0,3—0,5% при нанесении кистью и до 1,5% при нанесении способом окунания. Библ. 35 назв. Б. Шемякин

35985. **Средства для ухода за полом на основе водных восковых эмульсий, содержащих шеллак. Маркс** (Fußbodenpflegemittel aus schellackhaltigen, wäßrigen Wachsemulsionen. Marx Ernst Ludwig), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1956, **82**, № 12, 344—348 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Для ухода за различными полами применяются водн. восковые эмульсии (I), в большинстве случаев содержащие карнаубский воск и шеллак. Описан ряд рецептур I, условия их приготовления и свойства, а также влияние сорта шеллака, pH и конц-ции на стабильность I, методы испытаний последних. Л. Фрейдкин

35986. **Свойства, получение и применение двуосновного фосфита свинца. Ковачевич, Пархоменко** (Svojstva, dobivanje i upotreba dibazicnog olovnog fosfita. Kovacevic Slavko, Parhomenko Iraida), Kemija u industriji, 1955, **4**, № 4, 75—76 (сербо-хорв.; рез. англ.)

Двуосновный фосфит свинца ($2PbO \cdot PbHPO_3 \cdot 0{,}5\ H_2O$) получают в виде игольчатого белого порошка из PbO и $H_3PO_3$ по ур-нию: $3PbO + H_3PO_3 \rightarrow 2PbO \cdot PbHPO_3 + H_2O$. Он применяется как стабилизатор для виниловых смол и их пластификаторов (кроме масляных) и в качестве непрозрачного белого пигмента с высокой кроющей способностью, пригодного во всех случаях, когда нужны Pb-пигменты в высокодиспергированном состоянии (в полиграфии, для окрашивания резины, керамики, пластмасс и т. д.). Он защищает железо от коррозии, причем его можно смешивать с искусств. смолами, несовместимыми с суриком и другими Pb-соединениями. Для анализа Pb-фосфит растворяют в разб. $H_2SO_4$, отделяют осадок сульфата, нейтрализуют фильтрат $NaHCO_3$, добавляют 0,1 н. J и через 2—3 часа титруют избыток 0,1 н. $Na_2S_2O_3$. З. Бобырь

35987. **О применении богатых железом цинковых руд для изготовления цинковых белил и литопона. Андерс** (Zur Verwendung von eisenreichen Zinkerzen zwecks Herstellung von Zinkweiß und Lithopone. Anders Heinz), Prakt. Chem, 1955, **6**, № 9, 228, 232 (нем.)

Обработкой цинковой руды конц. $H_2SO_4$ получают водорастворимые сульфаты $FeSO_4$ и $ZnSO_4$. Если Fe в руде мало, то $Fe^{2+}$ подкислением переводят в $Fe^{3+}$ и осаждают в виде $Fe(OH)_3$ гидроокисью цинка, а если его много, в р-р вводят $SO_3$, осаждая безводн. $ZnSO_4$ и $FeSO_4$ при конц. свободной $H_2SO_4$ более 70%. Отделенный осадок подвергают термич. обработке (т-ра 600—630°) в присутствии кислорода; $FeSO_4$ переходит

в $Fe_2O_3$. Горячей водой растворяют $ZnSO_4$ и отделяют $Fe_2O_3$. $ZnCl_2$ целесообразно получать обменной р-цией с $BaCl_2$, так как образуется х. ч. $BaSO_4$. ZnS непригодный для получения металлич. Zn (много примесей) растворяют в $H_2SiF_6$ примеси выпадают количественно. Из нейтр. р-ра $ZnSiF_6$ сероводородом осаждают ZnS. Побочные продукты обработки цинковых руд богатых железом полностью используются.
Г. Антонов

35988. **Внутренние декоративные краски, их типы и области применения. Мичем** (Interior decorative paints. Types — specifications and special uses. Meacham J. A.), Paint Ind. Mag., 1956, **71**, № 7, 14—19, 36 (англ.)
Общие сведения о двух основных типах красок: масляных (масляносмоляных и алкидных) и латексных, или эмульсионных (стирольнобутадиеновых, поливинилацетатных и акриловых). Указано применение каждого типа.
Б. Брейтман

35989. **О белых лаках. Акман** (Zum Thema Weisslacke. Ackmann L.), Farbe und Lack, 1956, **62**, № 10, 478—481 (нем.)
Значение белых эмалей, требования к ним, оценка свойств и техника применения.
Л. Фрейдкин

35990. **Реологические явления в лаках. Тален** (I fenomeni reologici delle vernici Talen H. W.), Pitture e vernici, 1956, **12**, № 8, 521—528 (итал.)
Общие сведения о реологич. свойствах лаков и красок.
Л. Песин

35991. **Развитие производства противообрастающих красок. Часть I. Кингкам** (Anti-fouling paints progress — I. Kingcome J. C.), Paint Manufact., 1956, **26**, № 5, 147—153 (англ.)
Обзор развития противообрастающих красок для морских судов. Краски этого типа классифицируют по составу связующего — на основе растворимых или нерастворимых в морской воде смол; первые подразделяют на краски или составы, применяемые в холодном или горячем состоянии, вторые называют красками контактного выщелачивания.
Б. Шемякин

35992. **Виниловые краски для подводных покрытий. Скартабелли** (Sul comportamento delle pitture sottomarine viniliche nella pratica. Scartabelli Alessandro), Pitture e vernici, 1956, **12**, № 8, 535—539 (итал.)
Краски на основе виниловых производных превосходят по защитным свойствам другие типы подводных красок. Типовые виниловые покрытия «салкимар 2000» на судах состоят из одного грунтового слоя (содержащего винилбутираль + $H_3PO_4$ + $ZnCrO_4$), трех слоев виниловых антикоррозийных покрытий и четырех слоев виниловых противообрастающих покрытий.
Л. Песин

35993. **Уличные маркировочные краски. Обзор. Ризе** (Strassensignierfarben. Eine Übersicht. Riese W.), Farbe und Lack, 1956, **62**, № 10, 477—478 (нем.)
Требования, предъявляемые к уличным маркировочным краскам (I), рецептуры **I**, влияние различных компонентов на свойства I. Описаны также маркировочные знаки другого типа (цветные каменные полосы, впрессованные в асфальт, и др.).
Л. Фрейдкин

35994. **Этерификация таллового масла. Эриэс, Уолкстейн** (Esterification of tall oil. Aries Robert S., Wolkstein Melvin), Amer. Paint J., 1956, **40**, № 44, 72, 74, 76, 77, 80, 82, 86, 87, 88; Tappi, 1955, **38**, № 11, 691—696 (англ.)
Исследовалась р-ция этерификации таллового масла (I) глицерином, взятым в 15% избытке против теоретического. Установлено, что этерификация жирных к-т I проходит очень быстро и при 175° через 1 час достигает максимума, в то время как этерификация смоляных к-т наступает при более высокой т-ре и протекает наиболее эффективно при 275°. При этом р-ция декарбоксилирования не происходит, она начинается только при т-ре > 300°. Кол-во смоляных к-т в I не оказывает влияния на скорость этерификации при 275°. Добавка 0,3% катализаторов (Zn, $ZnCl_2$, ZnO) не вызывает заметного ускорения р-ции, а PbO вообще не оказывает никакого действия.
К. Беляева

35995. **Полимеризация растительных масел. Риветт** (The polymerization of oils. Rivett D. E. A.), S. Afric. Industr. Chemist, 1956, **10**, № 8, 197—199 (англ.)
Обзор. Библ. 16 назв.
К. Б.

35996. **Стеараты для лакокрасочной промышленности. Часть 2. Стампф** (Stearates for the paint industry — 2. Stumpf M. L.), Paint Manufact., 1956, **26**, № 4, 117—121 (англ.)
Стеараты металлов улучшают качество пигментной суспензии, регулируют блеск красочных пленок. Обсуждаются эксперим. работы по изучению стеаратов Ca, Mg, Zn и особенно Al, влияние их на различные красочные системы, стабильность гелей, применение стеаратов. Часть I см. РЖХим, 1956, 76432.
Б. Шемякин

35997. **Содержание бензола в нефтяных растворителях. Элкинс, Паньотто** (Benzene content of petroleum solvents. Elkins Hervey B., Pagnotto Leonard D.), Arch Industr. Health, 1956, **13**, № 1, 51—54 (англ.)
Для установления допустимого содержания бензола исследовали различными методами 8 образцов нефтяных р-рителей, включающих 3 группы р-рителей (с пределами кипения 40—110°, 60—90° и 60—70°). Автор считает, что присутствие 5% бензола в р-рителях может привести в промышленных условиях к чрезмерно вредному влиянию.
З. Векслер

35998. **Огнезадерживающие свойства некоторых декоративных красок. Херд, Рейт** (Flame-retardant properties of some common decorative treatments. Hird D., Wraight H. G. H. Paint Technol., 1956, **20**, № 227, 274, 276 (англ.)
Испытаны огнезащитные свойства моющихся и немоющихся клеевых красок, матовых масляных и особенно эмульсионных красок на искусств. смолах для декоративной окраски горючего строительного картона, применяемого для внутренней отделки стен и потолков. Обычно степень пигментирования эмульсионных красок составляет от 1 : 1 до 3 : 1; испытания показали, что изменение степени пигментирования в этих пределах влияет на огнезадерживающие свойства красок незначительно. Применявшиеся 3 типа пластификаторов — дубутилфталат, трикрезилфосфат и хлордифенил, особого влияния на эти свойства красок не оказывают. Заметное улучшение огнезащитного действия эмульсионных красок наблюдается при введении в пигмент порошковой слюды, которая, уменьшая пористость нагревающихся красочных пленок, препятствует выходу газов из горючего материала подложки. Последующие испытания показали, что огнестойкость покрытий улучшается (хотя и не в такой степени, как от введения слюды) при применении трихлорэтилфосфата в качестве пластификатора, а также окиси сурьмы в соединении с хлордифенилом.
Б. Шемякин

35999. **Дефекты лакокрасочных покрытий. Часть II. Клозе** (Anstrichfehler im Makro- und in Mikrobild — II. Teil. Klose R.), Fertigungstechnik, 1955, **5**, № 10, 463—467 (нем.)
Причинами различных дефектов покрытий при нанесении их распылением могут быть — излишнее кол-во воздуха в струе, влажность этого воздуха, силь-

ное охлаждение покрываемой поверхности вследствие быстрого испарения р-рителя под действием воздуха, подающего струю, когда струя идет с большой скоростью. Рассматриваются возможности предупреждения дефектов. Ч. 1 см. РЖХим, 1957, 6204.

И. Шендерова

**36000. Органические защитные и декоративные покрытия для металлических контейнеров. Грин, Томас** (Organic protective and decorative coatings for metal containers. Green T. C., Thomas M.), Trans. Inst. Metal Finish., 1953—1954, **30**, 112—121 (англ.)

**36001. Современные органические покрытия. Холлис** (The development of modern organic finishes. Hollis H.), Trans. Inst. Metal. Finish., 1953—1954, **30**, 31—48 (англ.)

**36002. Типы составов для распыления без помощи воздуха. Бид** (Tips on formulating for ailess spray. Bede James A.), Paint Ind. Mag., 1956, **71**, № 7, 42—44, 46 (англ.)

Распыление краски прямым гидравлич. давлением без помощи воздуха осуществляется при давл. 20—40 *атм* и повышенной т-ре (для лаков 58°, для синтетич. красок 68—168°). Этот метод дает покрытие лучшего качества, сокращает время, стоимость и потери от распыления, дает пленку большей толщины, быстрее сохнущую. По выходе краски из сопла распылителя происходит сильное расширение, часть р-рителя превращается в пар и способствует распылению. Нагревание уменьшает вязкость и поверхностное натяжение, препятствующее пульверизации, но т-ра в нагревателе лимитируется применяемым материалом. При более низкой т-ре пользуются более высоким давлением. Практически все типы покрытий на все классы продукции могут быть нанесены описываемым способом. Важно только пользоваться определенными типами и кол-вами р-рителей. Рекомендуют в большинстве случаев смесь из ~80% летучего р-рителя и ~20% низколетучего. Приведен ряд примеров для винильных, полиамидных, неопреновых красок, хлорированного каучука, пластизолей и др.

Б. Брайтман

**36003. Окраска небольших изделий. Джэксон** (Small parts finishing. Jackson Howard E.), Organ Finish., 1955, **16**, № 11, 22—24 (англ.)

Общие вопросы окраски (с предварительным фосфатированием) продукции военного значения — изделий небольших размеров массового выпуска (напр., пуль и снарядов).

Б. Шемякин

**36004. Новый вид покрытия из синтетических смол для резервуаров с водой. Ропер** (Ny plast beläggningsmedel för vattenbehållare. Roper J. O.), VVS, 1955, **26**, № 12, 310—311 (швед.)

Приведены данные (из американской практики) об успешном применении эпоксидных смол в качестве защитных покрытий (напр., толщиной 0,025 *мм*, отверждаемых 15 мин. при 315° и наносимых на стенки из стали толщиной в 3 *мм*) для резервуаров с водой.

Л. Песин

**36005. Применение виниловых покрытий на нефтеперерабатывающих заводах. Мангер** (Vinyl coatings «cover»the refinery. Munger Charles G.), Petrol. Engr., 1955, **27**, № 7, C-7 — C-10 (англ.)

Обзорная статья (о применении для противокоррозионной защиты).

Б. Шемякин

**36006. Силиконы — защитное средство для сооружений. Франц** (Silicon — Bautenschutzmittel. Franz F.), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1956, **82**, № 9, 244—245 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Силиконы обладают гидрофобностью и с успехом применяются как защитное покрытие для сооружений. К ним плохо пристают пыль и сажа, плесень на них не может разрастаться. Теплопроводность стен с таким покрытием понижается. Наносят силиконы окунанием, пульверизацией, кистью, толщина покрытия должна быть ⩾0,05 *мм*. Срок службы 5—10 лет, после чего покрытие нужно возобновлять.

Л. Фрейдкин

**36007. Действие так называемой «эфирной перекиси» на масла, содержащие ненасыщенные жирные кислоты. Попов Ас.**, Докл. Болгар. АН, 1956, **9**, № 1, 51—54 (рез. нем.)

При хранении диэтилового эфира (I) в нем легко образуются перекиси (II). Установлено, что применение для анализа масел (экстрагирование, выделение жирных к-т) I, содержащего II, вызывает окисление непредельных в-в, что приводит к неправильным результатам, в особенности при определении таких констант, как йодное число и коэфф. рефракции. Поэтому I должен подвергаться предварительной очистке и перед применением контролироваться на содержание II.

К. Беляева

**36008. Некоторые физические характеристики пленок из эпоксидных смол. Брэдли** (Some physical characheristics of epoxy resin films. Bradley T. F.), Paint. Technol., 1955, **19**, № 214, 230; J. Oil and Colour Chemists'Assoc., 1955, **38**, № 12, 752—781 (англ.)

Краткое сообщение и подробный обзор результатов исследования физ. свойств аминоотверждаемых эпоксидных смол (I). Уменьшение веса пленок в процессе старения, предел прочности на разрыв и предельный процент растяжения исследовали на пленках различной толщины, 4 разных составов, включавших пигмент, связующее и р-ритель, при выдерживании пленок в течение 5 недель (без нагрева) или 1 часа при т-ре 150°; удерживание р-рителя за время воздушной сушки заметно ослабляет и размягчает пленки, в то время как сушка при 150° в течение 1 часа увеличивает их прочность, приближая к прочности пластмасс, получаемых на основе I. При отверждении чистых пленок объем изменяется очень незначительно, они имеют более низкий коэфф. термич. расширения, чем пленки из высыхающих масел, нитроцеллюлозы, алифатич. углеводородов и пластмасс. I очень прочны при т-ре в пределах от —40 до +25° или несколько выше, но около +40° они начинают размягчаться. I дают более прочные покрытия, чем алкидные и мочевиноформальдегидные смолы в виде эмалей горячей сушки; служат прекрасной защитой для стали и бетона, но при покрытии деревянной поверхности должны содержать реакционноспособный пластификатор. Адгезия пленок практически зависит от многих факторов, включая когезию пленок, смачиваемость подложки, свойства водо- и хим. стойкости. Библ. 26 назв.

Б. Шемякин

**36009. Экстрагирование ацетоном черных пигментов.—** (Acetone extract in black pigments.—), Offic. Digest, 1956, **28**, № 373, 90—92 (англ.)

Описан видоизмененный метод экстрагирования ацетоном сухих черных пигментов — газовой сажи, ламповой копоти и костяной черни. Предложенный экстракционный аппарат состоит из колбы, сифонной чашки и конденсатора.

Б. Шемякин

**36010. Исследование некоторых факторов при испытании покрытий горячей сушки. Фокс, Норт** (The examination of some variable factors in the testing of stoving finishes. Fox D. M., North A. G.), Paint Technol., 1956, **20**, № 225, 205—207 (англ.)

Исследованы две глянцевые эмали горячей сушки на основе соевого и лауринового алкидов, которые наносили методом окунания на пластинки из белой жести. Для стойкости пленок эмалей к царапанию очень важны подготовка пластинки и толщина пленки; одно обезжиривание пластинок дает значительно более худ-

шие результаты, чем сочетание обезжиривания с пескоструйной обработкой. Обезжиривание пластинок с последующей пескоструйной обработкой улучшает показатели покрытий на изгиб и на ударную вязкость. Степень шлифования металлич. поверхности песком на результаты испытания во всех случаях существенного влияния не оказывает. Б. Шемякин

**36011. Стабилизация этилцеллюлозы против фотоокисления. Батдорф, Ганц** (Stabilization of ethylcellulose against pliotooxidation. Batdorf J. B., Gantz G. M.), Industr. and Engng Chem., 1956, 48, № 8, 1325; Offic. Digest, 1956, 28, № 379, 65—70 (англ.)

Исследованиями причин разрушения этилцеллюлозы (ЭЦ) в атмосферных условиях установлено, что основной р-цией, вызывающей распад цепей ЭЦ, является фотоокисление. Проверялась возможность стабилизации ЭЦ антиоксидантом (*n-трет*-амилфенолом) и абсорбентом УФ-света (2,4-дигидробензофеноном). Пленки ЭЦ отливались на стекле из р-ров ЭЦ в смеси толуола со спиртом в отношении 80 : 20. Нелетучая часть состояла из 85% ЭЦ и 15% трикрезилфосфата. Экспозиция пленок производилась как непосредственно в атмосфере, так и покрытых оконным стеклом. Степень разрушения ЭЦ оценивалась по изменению вязкости 1%-ных р-ров пленок, определяемой через определенные промежутки времени. Установлено, что наилучшая стабилизация ЭЦ против р-ции фотоокисления достигается введением смеси 0,5% антиоксиданта и 0,5% абсорбента или 1% только абсорбента. К. Беляева

**36012. Действие атмосферных условий на лаки и краски.**— (Effects of atmospheric conditions on varnishes and paints.—), Industr. Finish., (Engl), 1956, 9, № 98, 42, 45, 47—49 (англ.)

Действие атмосферных условий оценивали по изменению растягивающего напряжения и удлинения пленок, которые выдерживали внутри и снаружи помещения, под действием облучения дуговой лампой, при погружении в воду и в аппарате искусств. погоды (везерометре). Испытывали лаковые пленки на полимеризованной смеси льняного и тунгового масел (2 : 1) и алкидной смоле (масляно-глифталевая смола с 30% фталевого ангидрида) без добавок и с добавками различных смол (5,10,15%), а также пленки указанных связующих пигментированные ZnO, $TiO_2$ (анатаз и рутил). Испытывали пленки на дереве и снятые с оловянной фольги. Опыты показали, что алкидные лаки старятся в 10 раз медленнее масляных. Добавка к последним 15% смол повышает их стойкость, но этот эффект со временем уменьшается. Б. Брейтман

**36013. Прибор для определения температуры размягчения лаковых пленок. Дринберг А. Я., Бочарова А. М., Яковлев А. Д.,** Завод. лаборатория, 1956, 22, № 8, 996

Приведены схема и описание прибора для определения т-ры размягчения свободных лаковых пленок. За т-ру размягчения принята т-ра, при которой пленка под тяжестью стержня с грузом *P* прорвется или вытянется на определенную глубину. Сравнительные испытания пленок отдельных связующих (толщина 40—100 μ) показали, что наибольшей теплостойкостью обладают полиметилметакрилат и трехмерный поливинилхлорвинил. Нитропокрытия размягчаются при более высокой т-ре, чем масляноалкидные. К. Беляева

**36014. Вопросы производства красок. 2. Оборудование заводов. Сонстхейген** (Problems of paint manufacture — 2. The plant requirements of various factories. Sonsthagen L. A.), Paint Manufact., 1955, 25, № 11, 422—424 (англ.)

Рассматриваются вопросы оборудования крупных, средних и небольших лакокрасочных з-дов и экономич. факторы произ-ва. Общая характеристика оборудования для хранения, смешивания, размола и перетира материалов. Пути дальнейшего развития лакокрасочной техники: ускорение отверждения и увеличение срока службы покрытий, разработка новых сложных связующих, увеличение объема загрузки перерабатываемых материалов и введение нового, более производительного, механизированого, непрерывно работающего оборудования с автоматич. управлением. Ч. 1. см. РЖХим, 1956, 66733. Б. Ш.

---

**36015 К. Справочник и руководство по отделочным работам. 1956 г.,** Под. ред. **Халлоус** (Finishing handbook and directory 1956. A productfinishing publication. Ed. Hallows I. S., London, Sawell publ., LTD, 1956, 489 pp.) (англ.)

---

**36016 П. Способ получения лаков из органических полисилоксанов. Гийисен, Ганеберг** (Framställning av lacker av organiska polysiloxaner. Guillissen C. J., Gancberg A.) [Union Chimique Belge Soc. An.]. Швед. пат. 148412, 11.1.55

Способ получения жидкостей на основе органич. полисилоксанов (I), пригодных для применения в качестве лаков, отличается тем, что I, нерастворимые в р-рителях вследствие достигнутой ими слишком высокой степени полимеризации, тщательно перемешивают с р-рителем. В. Пахомов

**36017 П. Полиакрилонитрилы как матирующие агенты для лаков и аналогичных веществ. Кропа, Барлоу** (Polyacrylonitriles as flatting agent in varnish and the like. Kropa Edward L., Barlow George W.) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 518184, 8.11.55

Матовая покровная композиция состоит из жидкого пленкообразующего в-ва и тонкоизмельченного продукта полимеризации акрилонитрила, содержащего не менее 85 вес.% самого полиакрилонитрила. Пленкообразующее в-во не должно растворять продукты полимеризации акрилонитрила. Полиакрилонитрил, взятый в кол-ве 0,2—25 вес.% от жидкой покровной композиции, является матирующим агентом. Пленкообразующее в-во может состоять из нитроцеллюлозы, р-рителя и полиакрилонитрила, диспергированного в них. Описываемая композиция может содержать алкидную смолу и тот же матирующий агент, т. е. тонкоизмельченный полиакрилонитрил, диспергированный в композиции и содержащийся в ней в кол-ве 0,2—25 вес.% этой композиции, но в ней не растворимый. Б. Брейтман

**36018 П. Политетрафторэтиленовые покровные композиции. Осдал** (Polytetrafluoroethylene coating compositions. Osdal Le Verne K.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Канад. пат. 518236, 8.11.55

Композиция состоит (в%) из 10—99 политетрафторэтилена (I) и 1—90 хромовой к-ты (II), считая на суммарное кол-во I и II. В композицию I вводят в виде водн. суспензии. II может составлять 10—70% от общего содержания I и II. Конц-ия твердого в-ва в композиции составляет $\sim$50%. Б. Брейтман

**36019. П. Состав для покрытия, содержащий полидиаллиловые эфиры. Брэдли** (Coating composition containing polymerized diallyl esters. Bradley Theodore F.) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 523639, 10.4.56

Состав содержит частично полимеризованный, еще растворимый в органич. р-рителях, диаллиловый эфир фумаровой к-ты и органич. р-ритель. Б. Шемякин

**36020 П. Лак для вулканизационных форм и антикоррозионных целей. Петер, Хёллер** (Lack, insbesondere für Vulkanisierformen und für Korrosionsschutzzwecke. Peter Julius, Höller Hans)

[«Semperit» Öst.-Amerikanische Gummiwerke A.-G.]. Австр. пат. 181340, 10.03.55 [Chem. Abstrs, 1955, 49, № 8, 5860 (англ.)]

Лак состоит из отверждаемых терпенофенольных смол (I), с добавкой каучукообразных полиакрилатов или аналогичных полимеров (напр., сополимеров акрилонитоила и бутадиена), предпочтительно при соотношении смолы к полимеру 3—30 : 1, и алифатич. кетонов (напр., ацетона) или смесей этих кетонов, служащих в качестве р-рителей при изготовлении лака. Кроме того, взамен I можно пользоваться отверж даемыми смолами, модифицированным маслами, напр. фенольными. Напр., лак для покрытия вулканизационных форм для резиновых мячей состоит из 10 ч. I и 1 ч. полиакрилонитрильного каучука (пербунана 35), разбавленных ацетоном в соотношении 1 : 12.

М. Гольдберг

**36021 П. Способ получения нерастворимых в воде мыл. Малер** (Förfarande för framställning av i vatten olöslig tval. Mahler P.). Швед. пат. 151973, 10.10.55

Раствор таллового масла в лаковом керосине смешивают с гидроокисями многовалентных металлов, взятыми в кол-ве, достаточном для превращения к-т таллового масла в мыла соответствующих металлов и значительной части этих к-т — в основные мыла. Добавляют гликоль в кол-ве, необходимом для предотвращения вспенивания, р-р нагревают до завершения р-ции. Образующуюся легкоподвижную жидкость предложено применять в качестве высыхающего масла в красках для живописи.

Б. Фабричный

**36022 П. Смолистые составы** (Resinous compositons) [British Thomson-Houston Co., Ltd]. Англ. пат. 722802, 2.02.55

Патентуется твердый смолистый состав, содержащий дисперсию кремнезема, получаемую при смешивании коллоидного р-ра $SiO_2$ (I) в органич. р-рителе и р-р смолы в последнем. Смола осаждается в виде твердого геля при добавлении аммиака, гель разрушается при воздушной сушке и измельчается в порошок. Применяемая смола может быть как естественной (напр., щеллак), так и искусственной [феноло- или мочевиноформальдегидной, акриловой или смолой «глиптол» («Glyptol»)]. I можно получать при гидратации этилсиликата. Можно вводить в р-ры $SiO_2$/смола, а также и другие неорганич. соединения, напр. хлориды металлов, как-то: $MgCl_2$ или $CuCl_2$ в виде р-ров в органич. р-рителях, напр. спирте; весь состав желатинирует при добавлении $NH_4OH$. Можно добавлять такие цветные в-ва, как ультрамарин, органич. красители или флуоресцирующие соединения. Частицы порошкообразного продукта могут быть покрыты слоем защитного материала; если смола термореактивна — она может отверждаться.

Б. Шемякин

**36023 П. Морозоустойчивые латексные краски, содержащие гуанидин-роданат. Джонсон, Муш, Мецгер** (Freeze resistant aqueous polymer based paint containing guanidine thiocyanate. Johnson Paul H., Musch John H., Metzger Cullen W.) [The Firestone Tire & Rubber Co.]. Пат. США 2731435, 17.01.56

В качестве стабилизатора, обеспечивающего морозоустойчивость латексных красок на различных полимерах и сополимерах, патентуется гуанидин-роданат, вводимый в кол-ве 5—30% (от веса связующего).

К. Беляева

**36024 П. Способ получения пигментов из двуокиси титана. Грегуар** (Procédé de fabrication de pigments de bioxyde de titane. Gregoire F. A. A). Франц. пат. 1109087, 20.1.56 [Peintures, pigments, vernis, 1956, 32, № 4, 326 (франц.)]

Титансодержащий материал обрабатывают минер. к-той для получения р-ра соли Ti, которую затем гидролизуют при повышенной т-ре для осаждения белой $TiO_2$ большой чистоты, в виде частиц диам. 0,5—1 μ

Ю. Михайленко

**36025 П. Комплексные основные карбоксилаты железа и методы их изготовления** (Complex basic ferric carboxylates and methods of making same) [Interchemical Corp.]. Англ. пат. 721749, 12.1.55 [J. Soc. Dyers and Colourists, 1955, 71, № 3, 158 (англ.)]

Пигменты, совмещающие прозрачность и цвет органич. красителей со светостойкостью, железоокисных пигментов, изготовляют путем взаимодействия гидроокиси железа со следующими к-тами (или их аммонийными солями): жирными к-тами, содержащими > 3 атомов C, хлорированной олеиновой к-той, жирными к-тами хлорированного хлопкового масла, 8,9-дихлорстеариновой к-той или нафтеновой к-той. Р-ция проводится в присутствии нереакционноспособного соединения, содержащего как органогидрофобную, так и гидрофильную группы (напр., алкила, эфира оксикислоты, кетона, неполного эфира гликоля, амина). На 1 моль к-ты должно приходиться 3 моля $Fe_2(OH)_6$.

М. Гольдберг

**36026 П. Эпоксидные смоляные покрывные составы. Фрей, Дул-Вис** (Method for protecting metal surfaces against corrosion by means of lacquer and containers having surfaces treated according to this method. Fray C. W., Doel Vis A. C. Van Den) [VanDen Doel & Fray C. V.]. Англ. пат. 730180, 18.5.55

Составы для антикоррозийных покрытий по металлу содержат одно (или более) макромолекулярное соединение, имеющее простую эфирную связь, полученное р-цией многоатомного (напр., двуатомного) фенола с эпихлоргидрином, в щел. среде, и один (или более) пигмент, содержащий хроматную или молибдатную группы. При применени более чем одного пигмента, в одном из них может быть хроматная, а в другом молибдатная группы. Покрытия особенно стойки к синтетич. детергентам, содержащим группы $-SO_3Na$ или $-OSO_3Na$.

В. Емельянов

**36027 П. Грунтующие покровные композиции** (Primer coating compositions) [Pinchin, Johnson & Associates, Ltd]. Англ. пат. 735883, 31.8.55

Композиция содержит хромат или тетраоксихромат Zn, суспендированный в р-ре сополимера винилхлорида, винилацетата и винилового спирта, содержащем фосфорную к-ту, но без добавки хромовой. В качестве р-рителей можно применять толуол, ксилол, метилэтил и метил-изобутил-кетоны, изопропиловый и первичный и вторичный бутиловый спирты и денатурированной спирт. Композиция также содержит тальк. Такие композиции используются как ингибирующие коррозию грунтующие покрытия для металлов, напр. Al.

Б. Брейтман

**36028 П. Способ увеличения молекулярного веса высыхающих масел. Кауфман, Штрюбер** (Verfahren zur Molekülvergrößerung trocknender Öle. Kaufmann Hans P., Strüber Kurt). Пат. ФРГ 927528, 12.5.55

Способ увеличения мол. веса и скорости высыхания растительных масел (I) путем введения свободных органич. радикалов (II), в кол-ве 0,01% от веса I. При этом льняное I, содержащее 30% к-т с изолированными двойными связями, высыхает «от пыли» за 20 мин., а скорость высыхания тунгового I увеличивается в 100 раз. В качестве I могут быть взяты I с сопряженными двойными связями, напр. тунговое и ойтисиковое, изомеризованное льняное или смеси их с соответствующими сырыми I в соотнош. 1 : 1. В качестве II



27*

приведены трифенилметил в виде р-ра в бензоле и дифенилазот, образующийся при диссоциации тетрафенилгидразина в его р-ре в ксилоле, приобретающем при этом оливковую окраску (тетрафенилгидразин получают окислением дифениламина). Приведен также пример сополимеризации 80 ч. тунгового I с 20 ч. стирола, в присутствии 0.1 ч. трифенилметила, при нагревании до получения требующейся вязкости.

К. Беляева

**36029 П. Система покрытия для строительных деталей. Кристентен, Фэр** (Composite coated structural article. Christensen John C., Fair William., Jr.) (Koppers Co., Ind.). Пат. США 2727832, 20.12.55

Патентуется система покрытия для конструкционных деталей для защиты их от коррозии и влияния вредных морских организмов, предусматривающая последовательное нанесение первого защитного слоя расплавленного состава из 65—80 вес. ч. каменноугольного пека (I) и 20—35 вес. ч. наполнителя и затем, по охлаждении и затвердевании,— второго слоя материала, состоящего (в вес. %) из 77—81 эмульсии I, 3—9 неорганич. волокна и 11—18 воды и далее по высыхании — третьего слоя смеси, состоящей из 2—3 об. ч. песка и с об. ч. портландцемента.

К. Беляева

**36030 П. Способ получения быстро схватывающихся типографских красок. Уортон** (Quick-setting inks and method of making. Wharton Richard H.) [The Standard Register Co.]. Канад. пат. 517426, 11.10.55

Печатная краска состоит из красящего в-ва — газовой сажи, диспергированной в жидкости, содержащей продукт неполной конденсации фурфурола с 2,4-диаминотолуолом и органич. водонерастворимый, нелетучий жидкий разбавитель тетрагидрофурилфталат. Кол-во фурфурола должно быть наибольшим, а кол-во эмульгатора и этилцеллюлозы — наименьшим, чтобы типографская краска, будучи применена при обычных способах печати, схватывалась бы в течение 5 сек. в атмосфере газообразного $SO_2$.

Б. Шемякин

**См. также:** Степень отверждения полиэфирных смол 35868. Модифицированные эпоксидные смолы 35869. Размол фталоцианинового пигмента 35585. Рафинация хлопкового масла 36154. Разделение жирных кислот 36168. Углеводородные воски 36175. Пламенное распыление синтетич. смол 36494. Подготовка поверхности 36497. Осмометрическое определение мол. веса 34591. Определение метилметакрилата 34780. Электрохимическое изучение пленок красок 36499, 36500. Средства ухода за полами 36179. Охрана здоровья в лакокрасочной пром-сти 36649

## ЛЕСОХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ. ЦЕЛЛЮЛОЗА И ЕЕ ПРОИЗВОДНЫЕ. БУМАГА

Редактор *А. П. Хованская*

**36031. Изучение рассеяния света производных ксилана. Хорио, Имамура** (A study of light scattering on xylan. Horio M., Imamura R.), Tappi, 1955, 38, № 4, 216—220 (англ.)

Измерены рассеяние света и дисимметрия рассеянного света диоксановых р-ров бензилацетилксилана, полученного из ксилана бука. Подсчитаны мол. вес (45800± 2000), форма и размер молекулы.

М. Чочиева

**36032. Успехи в области сульфирования лигнина. Микава** (スルフォン化を中心としたリグニンの化學の 最近の進步. 三川禮), 纖維學會誌, Сэнъи гаккай-си J. Soc. Text and Cellulose, Ind. Japan, 1954, **10**, № 5, 235—240; 314—323 (япон.)

Обзор. Библ. 108 назв.

**36033. Изучение лигнина и родственных продуктов. X. Дальнейшие исследования по выделению соединений из смесей, получаемых при окислении лигнина, методом хроматографии. Перл, Бейер** (Studies on lignin and related products. X. Further studies on the isolation of compounds from lignin oxidation mixtures by chromatographic techniques. Pearl Irwin A., Beyer Donald L.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 23, 6106—6108 (англ.)

Продукты окисления (посредством CuO) сброженных сульфитных щелоков извлекали эфиром. Извлеченные эфиром в-ва растворяли в этиловом спирте и фильтровали для отделения от дегидродиванилина. Фильтрат пропускали через колонку с дуолитом А-2 и промывали водой, 4%-ным р-ром NaOH и водой. В результате этой обработки (схема которой приведена) получено 7 фракций. Фракции IV, V и VII анализировали по методам, описанным ранее (J. Amer, Chem. Soc., 1949, **71**, 2196; 1952, **74**, 614). К-ты и в-ва фенольного характера не были разделены, так как последние присутствовали в небольших кол-вах по сравнению с ванилиновой к-той. Наряду с ванилином, 5-формилванилином, 5-карбоксиванилином, ванилилом и неидентифицированным соединением с т. пл. 110—120°, ванилиновую к-ту находили во всех фракциях. Фракции I, II и III анализировали методами хроматографии на бумаге и на колонке с целлюлозой, применяя бутанол, насыщенный 2%-ным р-ром $NH_3$. Главными компонентами фракций I, II и III являются ванилин с *Rf* 0,48, ацетованилон с *Rf* 0,60 и неидентифицированное соединение с *Rf* 0,87. Выяснилось, что одновременное хроматографирование на бумаге продуктов окисления лигносульфонатов и соответствующих им чистых в-в дает пятна с различными значениями *Rf*. Применение двухмерных хроматограмм помогает избежать расхождения *Rf*. Для проявления двухмерных хроматограмм в случае продуктов окисления лигносульфонатов очень подходят системы бутанол-пиридин-вода и бутанол, насыщенный 2%-ным водн. р-ром $NH_3$. Приводятся значения *Rf* при 20° чистых в-в, выделенных из смесей лигносульфонатов для этих двух систем. Описаны опыты по выделению из фракций отдельных в-в. См. РЖХим, 1955, 16506.

В. В.

**36034. Получение формованных изделий из древесины. Эстерер** (Whole wood as a potential source for shaped articles. Esterer A. K.), Forest Prod. J., 1955, 5, № 5, 352—355 (англ.)

Обзор в области облагораживания древесины под действием повышенной т-ры и давления. Библ. 34 назв.

Н. Рудакова

**36035. Непрерывный процесс обесцвечивания, промывки и нейтрализации этилацетата-сырца. Четвериков Д. И., Шульгин Ю. Н., Тарасова А. Г.**, Гидролизная и лесохим. пром-сть, 1956, № 7, 17—19

Описана схема технологич. процесса, основанная на смешивании этилацетата-сырца (I) с хим. реагентами при больших скоростях. Установлено, что для полной нейтр-ции I оптимальное время его контакта с 4%-ным р-ром соды 1 мин. Для этого после шайб установлена колонна диам. 0,2 *м* и высотой 1,5 *м*, наполненная кольцами Рашига размером 25 × 25 × 5 *мм*.

А. Хованская

**36036. Производство активированного угля методом химической активации и ее механизм. 1. Цуруидзуми, Асада** (薬品賦活性炭の製造並にその賦活機構について・第1報・鶴泉彰惠,淺田幸作),工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1953, 56, № 8, 596—601 (япон.)

**36037. Исследование активированного угля. I. Обугливание древесины с химическими реагентами. Йосимура, Инаба. II и III. Обугливание целлюлозы с химическими реагентами. Йосимура, Мураками** (活性炭に關する研究. 第1報. 木材の接觸炭. 化第2報・セルロースの接觸炭化. 吉村太,稲葉哲雄. 第3報・セルロース炭の活性について. 吉村太, 村上勝), 工業化學雑誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Jndustr. Chem. Sec., 1953, **56**, № 1, 15—16; № 2, 97—99; № 3, 164—165 (япон.)

Проведены опыты по обугливанию древесины при 100—700° и целлюлозы при 700° с добавками $ZnCl_2$, $CaCl_2$ $P_2O_5$ и NaOH. Рассмотрен механизм активации. А. Х.

**36038. Живичный скипидар. Пиккеринг** (Oil of turpentine. Pickering G. B.), Colon. Plant and Animal Prod., 1955, **5**, № 3, 182—200 (англ.)

Обзор. Библ. 102 назв. Б. Шемякин

**36039. Камфора. Девейн** (Campher, immer noch ein unentbehrlicher Grundstoff. (Allgemeines, Gewinnung, Synthese, Verwendung). Dewein H.), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1956, **82**, № 21, 623—625 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Обзорная статья по истории, получению, синтезу и применению камфоры. Библ. 6 назв. Л. Шулов

**36040. Защитная пропитка волокнистых материалов. Джонс** (Protección adecuada de les materiales fibroses. Jones I. G.), Ingenieria e ind., 1956, **24**, № 265, 93—95 (исп.)

Обзор методов пропитки волокнистых материалов, преимущественно древесины, консервирующими средствами, защищающими от гниения [пентахлорфенолом, нафтенатом меди, водорастворимыми солями (напр., $ZnCl_2$ и др.), лаковыми составами]. Л. Песин

**36041. Опыты по применению 8-оксихинолина, фенилмеркурацетата и пентахлорфенолята натрия в качестве фунгицидов в древесной массе мокрого размола. Фрейшус** (Some mill scale experiments using 8-hydroxpquinoline, phenyl mercuric acetate and sodium pentachlorophenate as the fungicidal agent in wet ground wood pulp. Freyschuss Stig K. L.), Svensk papperstidn., 1956, **59**, № 21, 759—764 (англ.; рез. швед., нем.)

При хранении древесной массы (ДМ) (содержащей 50% сухого в-ва) с добавлением 8-оксихинолина (I), фенилмеркурацетата (II) и пентахлорфенолята Na (III) в следующих кол-вах на 1 *т* ДМ 30 *г* I + 15 *г* II (*а*), 15 *г* I + 15 *г* III (*б*), 30 *г* I (*в*), 60 *г* I (*г*) 500 *г* III + 20 *г* II (*д*) и 30 *г* II (*е*) и без фунгицидов установлено, что через 2 месяца необработанная ДМ была заражена гнилью и посинением, вызываемым грибком, и не исследовалась дальше; все обработанные образцы оказались в хорошем состоянии. Дальнейшие наблюдения показали, что *в* и *б* хорошо сохраняют ДМ 9 месяцев; при одинаковой стоимости с *е*, *г* и *а* защищают ДМ в течение 12 месяцев, причем следует предпочесть *а*. Приведены результаты анализов фунгицидов в ДМ, указывающие поглощение их волокнами. Ю. Вендельштейн

**36042. Влияние древесины весенней и летней заготовки на свойства вискозной сульфитной целлюлозы. 2. Имамура** (第2報・春材及び秋材が人 織用パルプの品質に及ぼす影響. 今村力造), 纖維學會誌, Сенъи гаккайси, J. Soc. Text. and cell. Ind., Japan, 1953, 9, № 1, 14—17 (япон.; рез. англ.)

Целлюлоза, выделенная сульфитным методом из древесины летней заготовки (ДЛ), оказалась более высококачественной, чем целлюлоза, выделенная в тех же условиях из древесины весенней рубки. Однако вискозный р-р, полученный из целлюлозы ДЛ, содержал больше нерастворимого остатка, что может быть объяснено большой устойчивостью морфологич. структуры в волокнах ДЛ. См. Часть 1 РЖХим, 1957, 13654. А. Паничева

**36043. Сульфитная варка с большим выходом. Тополь. Часть 1. Керр, Хардинг** (High yield sulphite pulping: Poplar. Part 1. Kerr W. D., Harding S. A.), Pulp Paper Mag. Canada, 1955, **56**, № 9, 102—108; Tappi, 1956, 39, № 5, 308—314 (англ.)

Приведены результаты опытных лабор. варок щепы тополевой древесины с р-рами NaOH, с добавлением в них различных кол-в $SO_2$. Переменными величинами варок были: состав варочного щелока и температурный режим. Максим. выход целлюлозы, при прочих равных условиях варки, был достигнут при использовании варочного р-ра, содержащего смесь сульфита и бисульфита натрия. Для оценки полученных результатов использованы диаграммы Росса. М. Белецкая

**36044. Новый способ пропитки при сульфитной варке. Шмид** (Nový způsob impregnace při sulfitové várce. Schmied Josef), Papír a celulosa, 1956, **11**, № 10, 205—206 (чеш.; рез. русс., нем., англ.)

При новом способе сохраняется конц-ия варочной к-ты в котле во время пропитки, путем использования общей мощности главного регенерационного сборника. Пропитывать можно под давлением. А. Х.

**36045. Исследование целлюлозы. III. Скорость сульфирования лигнина в древесине. Курияма, Мори, Йокояма, Сигэмацу** (パルプに關する研究. 第3報. 木材リグニンのスルホン化速度. 栗山捨三, 森見二, 横山祥, 重松通夫), 工業化學雑誌, Когё Chem. кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Sec., 1953, **56**, № 9, 675—677 (япон.)

Сосновые опилки обрабатывали при 140° р-рами $H_2SO_3$, $H_2SO_3 + HCl$ и $NaHSO_3$ при pH 1—5,0 и различной конц-ии $HSO_3^-$ (0,004—0,067), затем в них определяли процентное содержание лигнина и кол-во связанной серы. Результаты обсуждены в свете ранее высказанного предположения, что лигнин содержит функциональные группы, обладающие различной реакционной способностью. Часть II см. РЖХим, 1957, 13657. Л. Михеева

**36046. Работа регенерационной установки и кислотного цеха при варке с глубоким перепуском щелока. Комаров А. И., Солюс Н. Г.**, Бум. пром-сть, 1954, № 3, 18—20

**36047. Усовершенствование каустизационных установок.** — Бум. пром-сть, 1954, № 3, 5—11

**36048. Низковязкая сульфатная целлюлоза. Косая Г. С.**, Бум. пром-сть, 1956, № 10, 1—3

Сосновую щепу пропаривали при 170° в течение 20 мин. (нагрев до 170° — 40 мин.). Сульфатную варку производили в том же котле с принудительной циркуляцией щелока, нагрев непрямой, Условия варки: гидромодуль (включая влагу в щепе) 4,5, кол-во активной щелочи 20% $Na_2O$ (от веса абсолютно сухой древесины), сульфидность 28%, нагрев до 170° — 3 ч. 20 м., нагрев при 170° — 3 часа. Целлюлоза, сваренная по этому режиму, после многоступенчатой отбелки содержала: α-целлюлозы 92,1%, вязкость ее 0,75%-ного медно-аммичного р-ра равнялась 68 *м/пуаз*, ксантогенатная вязкость 82 *м/пуаз*. А. Хованская

**36049. О некоторых вопросах теории и практики ускоренных варок сульфатной целлюлозы. Розенберг Н. А.**, Бум. пром-сть, 1954, № 4, 5—10

**36050. Установление баланса натрия на сульфатцеллюлозном заводе. Шеррифф, Роули** (Establishing a kraft mill sodium balance. Shirriff R. G., Rowley I. R.), Pulp. and Paper Mag. Canada, 1955, **56**, № 3, 190—195, 203 (англ.)

Для точного определения потерь натрия описан способ отбора проб и их анализа, схема прибора для отбора проб из канализационной системы и дымовой трубы. Приведены формы записей результатов анализа

и расчета, методы расчета и типовая схема суточного баланса щелочи. М. Белецкая

36051. **Ускорение промывки сульфатной целлюлозы в диффузорах.** **Соломко В. С., Подольский А. Д.**, Бум. пром-сть, 1954, № 4, 15—17

36052. **Эффективность четырехступенчатой промывки целлюлозы в сопоставлении с промывкой в 3 ступени, применяемой на крафтцеллюлозном заводе.** **Харпер, Пол** (The efficiency of a four-stage washer versus a three-stage washer in a kraft mill. Harper E. A., Paul F. C.), Tappi, 1954, **37**, № 5, 206—207 (англ.)

36053. **Повышение выхода и улучшение качества при варках крафтцеллюлозы с высоким выходом и полуцеллюлоз.** **Нолан** (Increasing quality and production in high yield kraft and semichemical pulps. Nolan W. J.), Paper. Ind., 1954, **36**, № 2, 148—149 (англ.)

Рекомендуется дополнительное измельчение щепы (на высокоскоростных дезинтеграторах-мельницах, с широкими пластинами-билами) перед варкой; отпрессовывание сваренной щепы шнекпрессом до содержания сухого в-ва ~40% и выше, горячее рафинирование при высоких конц-иях. М. Белецкая

36054. **Бумажная масса с большим выходом из древесины.** **Суревич** (Włókniste masy papiernicze o wysokiej wydajności z drewna. Surewicz Włodzimierz), Przegl. papiern, 1956, **12**, № 10, 294—298 (польск.; рез. русс., англ.)

Рассмотрены технологич. способы получения целлюлозы и полуцеллюлозы с большим выходом. Приведен проект номенклатуры целлюлозной массы на основе разного содержания лигнина и выхода. А. Х.

36055. **Производство полуцеллюлозы.** **Цыпкин Г. С.**, Бум. пром-сть, 1956, № 12, 23—25

Обзор. Библ. 9 назв.

36056. **Применение смесителя для хлорирования целлюлозы.** **Андабурский С. И.**, Бум. пром-сть, 1956, № 11, 17—19

Описан смеситель, принцип конструкции которого основан на инжектировании хлора в массу. Смеситель устанавливают вне башни под углом 15—20° к полу цеха; он позволяет поднять конц-ию массы при хлорировании до 4,5—5% и вести хлорирование в одну ступень. Массу по выходе из башни хлорирования нейтрализуют известковым молоком, добавляемым в шнек напорного фильтра. Щелочение хлорированной целлюлозы улучшает использование хлора и механич. свойства массы. А. Хованская

36057. **Разрешение проблемы дозировки хлора.** **Метчелл** (How chlorine dispensing problems are solved. Mitchell William A. J.), Pulp and Paper, 1955, **29**, № 12, 136 (англ.)

Описана технологич. схема новой системы дозировки хлора, установленная Neenah Paper Co. Neenah, Wis., которая может быть также применена для дозировки клея, квасцов и жидкого $SO_2$. Л. Михеева

36058. **Набухание волокон еловой целлюлозы.** **Айзенберг, Смит** (The swelling of spruce pulp fibers. Isenberg Irving H., Smith Olga A.), Tappi, 1956, **39**, № 4, 226—227 (англ.)

Описана картина набухания волокон целлюлозы (**I**), снятая с помощью цветной кинематографии, в некоторых случаях с применением фазово-контрастной микроскопии. Для исследования применяли еловую сульфитную и крафт-I, небеленую и беленую, размолотую и неразмолотую; в качестве р-ров, вызывающих набухание,— р-р гидроокиси триметилбензиламмония, р-ры медноаммиачный и куприэтилендиамгидрата. Приведены фото набухших волокон различных образцов I. Ю. Вендельштейн

36059. **Изучение целлюлозы и ее производных. II. Сообщение о фталате оксиэтилцеллюлозы.** **Курияма. Сирацути, Корэмацу** (纖維素及びその誘導體に關する研究. 第2報. HECのフタル酸エステルについて. 栗山捨三, 白土榮一郎, 是松幹雄), 工業化學雜誌, Kōгё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1953, **56**, № 12, 966—968 (япон.)

Оксиэтилцеллюлозу (2—5 *г*) обрабатывали 4—16 *г* фталевого ангидрида в 20—40 *мл* пиридина при 20—50° в течение 3—24 час. Результаты определения (несколькими методами) степени этерификации полученного смешанного эфира совпадали. Часть I см. РЖХим, 1956, 48950.

Chem. Abstrs, 1954, 48, 14186. Katsuya Inouye

36060. **Успех в изучении жидких реакционных сред и объяснение их действия на целлюлозные волокна: мерсеризация — нитрация.** **Шеден, Марсодон** (Progrès dans la connaissance des milieux réactionnels liquides et interprétation de leurs réactions sur les fibres cellulosiques mercerisation-nitration. Chedin J. Marsaudon A.), Chimie et industrie, 1954, **71**, № 1, 55—68 (франц.)

Изучалось воздействие смесей $HNO_3$-$H_2O$ на целлюлозу. Изложена гипотеза о реакционной способности волокон и общем механизме мерсеризации. Исследование случая частичной нитрации показало, что один из трех гидроксилов (при $C_6$) нитруется значительно труднее, чем два других. Г. Брахман

36061. **Физико-химическое изучение высокомолекулярных электролитов. II. Инфракрасный спектр карбоксиметилцеллюлозы.** **Собуэ, Табата** (高分子電解質に關する物理化學的研究・第2報・纖維素グリコール酸の赤外線吸收による電解基密度の定量とOHの吸收について. 祖父江寛, 田畑米穗), 工業化學雜誌, Kōгё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1953, 56, № 12, 938—940 (япон.)

Часть I см. РЖХим, 1956, 27361.

36062. **Исследования этилцеллюлозы. VII. Действие этилгалогенидов на процесс этилирования в водном растворе органического основания.** **Ногути, Какураи** (エチル纖維の研究・第7報.有機鹽基を用いてエチル化する場合のハロケン化エチルの種類の影響・野口達彌, 加倉井敏夫), 工業化學雜誌, Kōгё кагаку дзасси, J. Chem. Soc., Japan. Industr. Chem. Sec., 1953, **56**, 694—695 (япон.)

Проведены опыты с хлористым или йодистым этилом при 20—40°. Реакционная способность этилгалогенидов выражается в следующем порядке: бромистый этил > йодистый этил > хлористый этил. Обработка при более высокой т-ре ускоряет р-цию, но степень разложения основания также высока. Часть VI см. РЖХим, 1956, 27362.

Chem. Abstrs, 1954, 48, 13214. Katsuya Inonye

36063. **Усовершенствование режима работы выпарных аппаратов.** **Струнников Н. А.**, Бум. пром-сть, 1954, № 3, 25—26

36064. **Экономичное концентрирование отработанных сульфитных щелоков.** **Хирцель** (Die wirtschaftliche Konzentration von Sulfitablauge. Hirzel E.), Escher Wyss Mitt., 1956, **29**, № 1, 15—18 (нем.)

Описаны способы упаривания щелоков, в которых корка гипса, выделяющаяся на поверхности нагревательной аппаратуры, механически счищается или в упариваемые щелока вводят кристаллич. гипс, вызывающий кристаллизацию гипса из р-ров и препятствующий осаждению его на стенках. Указанные способы (особенно 2-й) позволяют экономить расход пара и времени, а также уменьшить размеры дорогостоящей (нержавеющая сталь) аппаратуры. Ю. Вендельштейн

36065. **Влияние концентрации и состава едкого натра на определение альфацеллюлозы и потери вискозной**

**целлюлозы при мерсеризации. Шара, Тесарж** (Vliv koncentrace a složení louhu sodného na stanovení alfacelulosy a ztráty máčením ve viskosové buničině. Šára Josef, Tesář Vladimír), Papír a celulosa, 1956, **11**, № 10, 223—224 (чеш.)

Для выяснения причин плохой воспроизводимости результатов при определении α-целлюлозы исследовано влияние конц-ии NaOH и его состава. Установлено, что р-р NaOH должен быть 7,5%-ной конц-ии с точностью до 0,05% и содержать не более 1 *г* $Na_2CO_3$ в 1 *л*. Для получения 17,5% NaOH должен быть применен NaOH «р. а.» (по чешской номенклатуре). Приведены результаты по определению влияния конц-ии и состава NaOH на определение α-целлюлозы. Б. А.

36066. **Фотометрическое определение растворимости целлюлозы в растворах едкого натра. Кингсбери** (Photometric determination of the solubility of pulp in sodium hydroxide solutions. Kingsbury Ralph M.), Tappi, 1954, **37**, № 8, 353—355 (англ.)

36067. **Подготовка массы. Состояние вопроса и перспективы его развития. Джонс** (Stock preparation. Where are we and where are we going? Jones Dwight E.), Tappi, 1956, **39**, № 4, 158A—161A (англ.)

Рассмотрена проблема подготовки бумажной массы с учетом использования коротковолокнистой целлюлозы лиственных пород в целях дальнейшего повышения скорости бумажных машин. Высказано мнение, что действие размалывающих частей в различных размалывающих аппаратах — роллах, конич. мельницах и рафинерах — принципиально одно и то же. Отличие их заключается только в окружной скорости и конц-ии обрабатываемой массы. Преимущество роллов периодич. действия перед другими аппаратами состоит в работе с более высокой конц-ией массы, снижении вследствие этого затраты мощности на циркуляцию массы и уменьшении режущего действия при размоле. Указывается, что лучшим аппаратом может быть такой, в котором волокно не испытывает действия размалывающих поверхностей гарнитуры, а обрабатывается за счет ударного действия и гидравлич. трения, как это происходит в аппарате «egg-beater». В этих условиях получается длинноволокнистая, хорошо обезвоживающаяся масса, дающая прочную бумагу. С. Иванов

36068. **Подача массы, ее распределение и разбавление. Даут** (Anyagfelfutás, elosztás és higitás. Daut János), Papír és nyomdatechn., 1954, **6**, № 4, 99—101 (венг.)

Разбавление бумажной массы при формовании бумажного полотна увеличивает прочность бумаги на разрыв (особенно для массы с более длинными волокнами). Для правильного формования скорость вытекания должна приближаться к скорости движения сетки. Чтобы не происходило коагуляции и образования комков, водн. суспензия не должна задерживаться в напорном ящике больше 2—6 сек. Г. Юдкович

36069. **Применение радиоактивных элементов для изучения процесса отлива и структуры бумаги. Кугушев И. Д.**, Бум. пром-сть, 1956, № 11, 15

«Меченые» волокна (МВ) приготовляют пропиткой бумажной массы водн. р-ром соли радиоактивного изотопа с последующей обработкой другими хим. реагентами для осаждения на волокнах радиоактивного изотопа в виде нерастворимой соли. Рекомендуется применять элементы с интенсивным жестким излучением. После пропитки МВ тщательно промывают; контроль во время промывки проводят при помощи счетчика частиц. МВ добавляют в мешальный бассейн или в любое другое место бумажной массы на машине. Снимки или радиоавтографы МВ получают путем контакта бумаги с фотографич. слоем. Метод прост и доступен; он рекомендуется для производственных условий. А. Ховanская

36070. **Влияние температуры производственной воды на проклейку бумаги. Петров А. П.**, Бум. пром-сть, 1956, № 12, 9—11

Вода нарушает структуру макромолекул целлюлозы, усиливает ее гидрофильность, вследствие чего восприимчивость бумаги к проклейке, особенно с повышением т-ры, ухудшается. Рекомендуются спец. мероприятия (пароэжекторные установки, артезианская вода, холодильные устройства в роллах) по охлаждению производственных потоков в летнее время до т-ры не выше 20°. А. Ховaнская

36071. **Слизь и борьба с ней в бумажном производстве. Фрейшусс** (Slem och slemkontroll inom pappersindustrin, en översikt. Freyschuss Stig K. L.), Svensk papperstidn., 1956, **59**, № 7, 257—262 (швед.; рез. англ. нем.)

Обзор. Библ. 7 назв. М. Н.

36072. **Удаление паров при сушке бумаге. Джарре** (L'eliminazione delle fumane nelle cartiere. Giarre Carlo), Calore, 1954, **25**, № 11, 527—531 (итал.)

Рекомендуется устанавливать над бумагоделательной машиной отсасывающий колпак. З. Б.

36073. **Производство бумаги желаемой белизны. Алпар** (Kívánt fehérségű papír gyártása. Alpár Lajos), Papír-és nyomdatechn., 1955, **7**, № 5, 152—153 (венг.)

Белизна бумаги (Б) рассматривается как аддитивная величина, слагающаяся из белизны компонентов, образующих Б. Если Б состоит из $n$ компонентов и $A_i$ — процентное содержание отдельного компонента $i$, то ее белизна $F$ определяется по ф-ле: $F = \Sigma_{i=1}^{n} A_i f_i / \Sigma_{i=1}^{n} A_i = \Sigma_{i=1}^{n} A_i f_i / 100$, где $f_i$ — белизна, $i$ — компонента. Если весовые проценты $A_i$ заменить объемными, величина $F$ изменится мало. Эта ф-ла пригодна для Б, не содержащих древесную массу; в случае большой разницы в белизне частей, составляющих Б, она дает результаты, расходящиеся с экспериментальными. Г. Юдковича

36074. **Влияние воздуха на производство бумаги. Пизен, Вейнфурт** (Vliv prostředí a úpravy vzduchu na papírenskou výrobu. Piesen Štěpan, Weinfurt Miroslav), Papír a celulosa, 1956, **11**, № 8, 170—172 (чеш.)

Для качества выпускаемой бумаги большое значение имеет влажность, чистота и т-ра воздуха. Воздух очищают от пыли, сажи и других примесей (спец. фильтры) и кондиционируют путем поглощения лишней влаги активированной гидроокисью алюминия (1 *кг* $Al(OH)_3$ имеет активную поверхность 300 000 $м^2$). Наибольшую абсорбционную способность гидроокись алюминия имеет при низкой т-ре. Б. Адамец

36075. **Выработка газетной бумаги с пониженным содержанием целлюлозы. Приступа А. М., Алехин В. Е.**, Бум. пром-сть, 1956, № 10, 15—18

Описаны мероприятия, которые необходимо осуществить при произ-ве газетной бумаги из композиции с низким содержанием целлюлозы. Приведены требования к древесной массе, к прессовым и сушильным сукнам. А. Х.

36076. **Опыты по оценке качества бумаг для мешков. Бургшталлер, Краусс** (Grossversuche über die Eignungsbeurteilung von Sackpapier. Burgstaller Friedrich, Krauss Richard A.), Das Papier, 1955, **9**, № 11-12, 237—248 (нем.; рез. англ., франц.)

36077. **Клей Пенфорда. Макларен** (Penford gums. Maclaren S. F. M.), Tappi, 1955, **38**, A114—A115 (англ.)

Так называемые клеи Пенфорда являются оксиэтильными производными крахмала. В результате замещения сравнительно небольшого кол-ва гидроксильных групп в молекуле крахмала оксиэтильными группами получается гранулированный продукт с хорошими свойствами (повышенное сопротивление желатинизации, устойчивая вязкость при хранении, охлаждении, нагревании, повышенная растворимость пленки, повышенная реакционная способность с бурой, смолами, эластичность пленки и т. д.). Клеи Пенфорда успешно применяют для поверхностных покрытий бумаги. Производят их по пат. США 2516632.

М. Белецкая

36078. **Пластификаторы. — Их использование в смолах для поверхностного покрытия бумаги. Дарби, Берген** (Plasticizers. — Their use in paper coatings resins. Darby J. R., Bergen H. S.), Tappi, 1954, 37, № 1, 145A—152A (англ.)

36079. **Разработка процесса рафинирования масс на рафинере «Idar». Кампстон** (The development of the Idar stock refining process. Cumpston E. H., Jr), Tappi, 1955, 38, № 6, 353—359 (англ.)

Описан процесс Idar, включающий одновременно концентрирование массы и ее рафинирование. Массу вводят в машину при конц-ии, допускающей ее передвижение по трубам, а процесс рафинирования идет при конц-ии до 50%. Рафинированная этим процессом масса имеет улучшенные физ.-мех. показатели.

М. Нагорский

36080. **Контрольно-измерительные приборы в бумажной промышленности. Друэлл** (Instrumentation in the paper industry. Drewell C. H.), World's Paper Trade Review, 1954, 142, № 7, 503, 504, 506, 509, 510 (англ.)

36081. **Система контроля работы сушильной части бумагоделательной машины. Мак-Лир** (A new paper machine drying control system. McLear J. M.), Tappi, 1954, 37, № 3, 121—124 (англ.)

Освещены работа и преимущества новой системы автоматич. контроля и регулирования влажности бумаги в процессе изготовления ее на бумагоделательной машине (система Мэзон — Нилан). Приведены схемы расположения и регулирования контрольно-регулирующей аппаратуры.

М. Белецкая

36082. **Измерение отражения света на флуоресцирующей бумаге. Стениус** (Reflexionsmätning av fluorescerande papper. Stenius Åke S:son), Svensk papperstidn., 1955, 58, № 10, 395—396 (швед.)

Монохроматичный отраженный от бумаги (Б) свет можно получать применением светофильтра или до падения света на Б или после отражения света от Б, или же введением двух светофильтров — до и после отражения. По первому принципу построен регистрирующий прибор Дженерал Электрик, а по второму — прибор Цейсса «Elrepho». Оба они дают различные кривые отражения от флуоресцирующей Б в разных частях спектра. В то же время оба прибора дают идентичные показания при измерении отражения от эталонного образца *Uvitex P*. Для приближения источника света к условиям дневного света в приборе фирмы Цейсс лампочка накаливания заменена на ксеноновую лампу «Osram XBO» и в отражающей части прибора покрытие из $BaSO_4$, поглощающего УФ-лучи, заменено покрытием из MgO.

М. Нагорский

36083. **Влияние гладкости и сжимаемости на печатные свойства меловых бумаг. Рор** (Effect of smoothness and compressibility on the printing quality of coated paper. Roehr Walter W.), Tappi, 1955, 38, № 11, 660—664 (англ.)

Описаны новые методы и приборы для оценки гладкости и сжимаемости мелованных бумаг (Б). Для определения шероховатости Б применяют анализатор поверхности Браша SA-2. Испытуемую полоску Б монтируют на поверхности вращающегося барабана и ее поверхность копируется маленьким алмазным пером, вертикальные движения которого усиливаются и регистрируются. Электрич. счетчик. считает кол-во и глубину поверхностных впадин Б. Более мелкие впадины, чем те, на которых установлен прибор, автоматически не регистрируются. Для определения сжатия Б сконструирован аппарат, точно измеряющий толщину Б при различном давлении до 70 *кг/см*$^2$. Приведена техника испытаний Б для изучения поверхностной шероховатости и сжимаемости Б и результаты испытаний по установлению влияния этих свойств на печатание. Для книжных мелованных Б получены хорошие совпадения между полутоновой печатью и показателями поверхностной шероховатости Б. Сжимаемость, по-видимому, играет меньшую роль для меловых Б с толстым покровным слоем и большую роль для Б с тонким покровным слоем. И гладкость и сжимаемость имеют большое значение для ротационной печати.

С. Иванов

36084. **Об определении свойств бумаги, способствующих образованию ржавчины. Шикорр, Фольц** (Über die Prüfung von Papier auf rostbegünstigende Eigenshaften. Schikorr Gerhard, Volz Kurt), Das Papier, 1954, 8, № 19/20, 431—434 (нем.; рез. англ., франц.)

Проведены опыты по выяснению точности методов, принятых для определения содержания к-т и хлоридов в бумаге. Бумаги с определенной степенью кислотности или содержащие 0,05% и более NaCl обусловливают появление ржавчины на соприкасающемся с ними железе, pH бумаг «безкислотных» (не вызывающих ржавление железа) должно быть $\geqslant 6$.

М. Белецкая

---

36085 П. **Способ укрепления разбавленной уксусной кислоты. Фиала, Ждихынец** (Způsob koncentrování, příp odvodněni vodnaté kyseliny octové. Fiala Jaroslav, Sdichynec Tomáš). Чехосл. пат. 84833, 2.10.55

Для концентрирования разб. уксусной к-ты нагревают или кипятят ее с этилидендиацетатом. Предлагаемый способ дешевле, чем укрепление уксусной к-ты ректификацией или экстракцией. Этилидендиацетат, применяемый по этому способу, является побочным продуктом при произ-ве винилацетата и используется без потерь. Напр., 146 ч. этилидендиацетата и 98,5 ч. 80%-ной уксусной к-ты кипятят некоторое время предпочтительно в присутствии ~200 *мл* конц. $H_2SO_4$. Образующийся при этом ацетальдегид улавливают и используют. После окончания р-ции полученную безводн. уксусную к-ту перегоняют для отделения ее от незначительных кол-в смол и других примесей.

М. Адамец

36086 П. **Способ осахаривания целлюлозы и аналогичных веществ.** (Verfahren zur Verzuckerung von Cellulose u. dgl.) [Heinrich Scholler]. Пат. ФРГ 924500, 3.03.55

Получаемое при осахаривании слабыми к-тами под давлением сусло (С) делят на фракции, обогащенные отдельными видами сахаров; сахара разделяют и перерабатывают на пентозы (I), гексозы (II) и продукты их превращения, напр. спирты, альдегиды, к-ты или микроорганизмы (МО). Напр., перед выделением I фурфурол (III) или другие, содержащиеся в С в-ва или продукты превращения II, присутствующие в С, перерабатывают на продукты брожения или МО; или первые фракции подвергают спиртовому брожению (целесообразно с помощью дрожжей), удаляют спирты и перерабатывают I на III или биологич. путем; или содержащиеся в первой фракции II используют в ка-

честве питательной среды для выращивания МО, особенно дрожжей, и, по удалении МО перерабатывают I с помощью других МО (напр., МО молочнокислого, уксуснокислого, маслянокислого брожения); или последние фракции перерабатывают на глюкозу, а маточники используют для получения продуктов брожения или МО. Можно также первые фракции сначала сбраживать в спирт и, по удалении последнего, перерабатывать на фурфурол. Ю. Вендельштейн

**36087 П. Способ дополнительной очистки спирта из отработанных сульфитных щелоков. Бельц** (Verfahren zur Nachreinigung von Feinsprit aus Sulfitablauge. Belz Walter) [Zellstofffabrik Waldhof]. Пат. ФРГ 918921, 7.10.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 19, 4477 (нем.)]

Спирт разбавляют один или несколько раз двойным или многократным кол-вом воды в колонке с прямым нагревом, причем к воде прибавляют небольшое кол-во щелочи или к-ты; воду, поглощающую главную массу загрязнений, отделяют в виде флегмы, а спирт, полностью освобожденный от в-в, сообщающих посторонний вкус и запах, выпускают обычным способом из колонны на несколько тарелок ниже ее головной части; легко летучие составные части с долей конденсата удаляют из системы дефлагматоров. Ю. Вендельштейн

**36088 П. Способ получения фурфурола** (Verfahren zur Gewinnung von Furfurol) [Deutsche Bergin A.-G.]. Швейц. пат. 300939, 1.11.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 18, 4216 (нем.)]

Фурфурол получают нагреванием под давлением кислых р-ров, содержащих пентозы до т-ры выше 100°, причем в процессе р-ции попутно удаляют фурфурол и водяной пар. В качестве исходного материала особенно применимы кислые гидролизаты растительных в-в, содержащих пентозаны. Жидкость пропускают через ряд последовательно монтированных автоклавов, причем при прохождении из предыдущего в последующий конц-ия к-ты повышается, а т-ра и давление падают. Пары, выходящие из одного автоклава, могут быть использованы для нагрева последующего. В качестве автоклава можно применять графитовые трубы. Ю. Вендельштейн

**36089 П. Способ и состав для обработки дерева. Фарбер, Шаша** (Wood treating process and composition. Farber Eduard, Sciascia Matthew). Канад. пат. 515610, 16.08.55

Для пропитки и обезвоживания древесины патентуется состав из смолы и креозотов или их смеси (ПВ), содержащий: а) смешивающиеся с водой многоатомные спирты с 2—6 OH-группами в кол-ве ⩾ 5% от веса ПВ; б) р-ры, содержащие 10—40 вес. % бората щел. металла в смешивающемся с водой многоатомном спирте с 2—6 OH-группами, в кол-ве ⩾ 2% от веса ПВ; в) р-ры, содержащие 10—40 вес. % $H_3BO_3$ в указанных выше спиртах, в кол-ве ⩾ 2% от веса ПВ и г) эфиры $H_3BO_3$ и указанных выше спиртов в кол-ве ⩾ 2% от веса ПВ, упомянутые спирты должны быть жидкими; т-ра кипения спиртов, их р-ров и ПВ выше т-ры кипения воды. В частности, патентуются составы, содержащие в ПВ только р-р щел. бората или только $H_3BO_3$ (не менее 20%) в упомянутых спиртах. Ю. Вендельштейн

**36090 П. Аппарат для пропитки деревянных шпал. Раве** (Appareil pour introduire un liquide d'imprégnation dans une bille de bois. Ravay Pierre). Швейц. пат. 298218, 1.7.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 23, 5453 (нем.)]

Патентуется приспособление, с помощью которого пропитывающую жидкость из сборника вводят в деревянные шпалы насосом через иглу, снабженную продольными каналами. Ю. Вендельштейн

**36091 П. Кислая сульфитная варка целлюлозы. Плунгиан** (Acid sulfite pulping. Plunguian Mark) [Celanese Corp. of America]. Пат. США 709652, 31.05.55

Патентуется тщательная пропитка древесной щепы сульфитным варочным р-ром, содержащим ⩾1,5% связанного $SO_2$ и ⩾5% свободного $SO_2$ (считая на сульфитный варочный р-р) при 100—120° и давлении выше атмосферного, затем пропитанную древесную щепу нагревают при 190—205°, выдерживая при наиболее высокой т-ре в течение 1—3 мин. для превращения щепы в древесную целлюлозу. Ю. Вендельштейн

**36092 П. Способ получения лигнина. Курт** (Verfahren zur Herstellung von Lignin. Kurth Herbert). Швейц. пат. 300942, 1.11.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 33, 7800 (нем.)]

Растительный материал подвергают варке под давлением при т-ре, не > 100° в атмосфере инертного газа; содержание воды в лигнине снижают упариванием в вакууме, затем прибавляют метанол и снова частично упаривают. Напр., древесные опилки, картофельную шелуху или отходы сахарной свеклы варят в автоклаве при 15—20 *ат* в атмосфере азота в присутствии NaOH или KOH при т-ре ниже 100° и фильтруют; фильтрат нейтрализуют и слабо подкисляют для осаждения лигнина в виде кашицеобразной массы, которую обезвоживают в вакууме при т-ре ниже 100° до консистенции пекарных дрожжей, прибавляют 15—20% метанола и вновь упаривают до содержания 3—5%. Получаемый продукт пригоден для получения прессованных изделий. Ю. Вендельштейн

**36093 П. Способ ускоренного получения растворов ксантогената целлюлозы** (Verfahren zur Beschleunigung des Auflösens von Cellulosexanthogenat) [Phrix-Werke A.-G.]. Пат. ФРГ 915859, 29.07.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 18, 4242 (нем.)]

Предлагается для ускорения растворения ксантогената целлюлозы применять NaOH, содержащий ксантогенат целлюлозы (2—3%, считая на целлюлозу). Ю. Вендельштейн

**36094 П. Обработка волокнистых производных целлюлозы для облегчения превращения их в порошок. Даунинг, Друитт** (Treatment of fibrous cellulose derivatives to render them more easily powdered. Downing John, Drewitt James G. N.) [British Celanese Ltd]. Канад. пат. 510917, 15.03.55

Волокнистое производное целлюлозы, напр. ее водорастворимые эфиры, нагревают до спекания (уплотнение), не допуская обугливания, причем, по меньшей мере, бо́льшую часть необходимого тепла получают за счет механич. сжатия продукта в комбинации с деформацией сдвига пропусканием продукта между двумя вращающимися в противоположном направлении цилиндрами с т-рой не выше 100°, в частности, в случае водорастворимой метилцеллюлозы, пропусканием между цилиндрами с т-рой ∼ 50 и 100°, вращающимися с поверхностными скоростями в соотношении 1 : 1 — 1 : 1,7. Я. Кантор

**36095 П. Переработка сульфитных щелоков в твердый продукт без загрязнения сточных вод. Шнелль, Шнелль, Рибен** (Verfahren zur Ueberführung von Sulfitablage in ein festes Produkt unter Vermeidung der Verunreinigung von Abwässern. Schnell Johann Rudolf, Schnell Alice, Ribeen Pierre). Швейц. пат. 310515, 16.12.55 [Wochenbl. Papierfabr., 1956, 84, № 14, 570 (нем.)]

Сульфитные щелока частично выпаривают, причем р-ция становится щелочной. Тепло происходящей экзотермич. р-ции используют для выпаривания дополнительного кол-ва воды под вакуумом; при охлаждении упаренного щелока образуется гель, содержащий

только связанную воду. Полученный продукт может быть использован как топливо или как удобрение.

А. Колосова

**36096 П. Способ получения фенолов расщеплением лигнина отработанных сульфитных щелоков** (Verfahren xur Herstellung von Phenolen durch Spaltung des Lignins in Sulfitablauge) [Inventa A.-G. für Forschung und Patentverwertung Luzern]. **Швейц. пат. 305712, 16.05.55** [Chem. Zbl., 1956, **127**, № 11, 3181 (нем.)

Расщепление производят при 250—300° и 300—1000 *ати* в присутствии растворимых в воде тиомолибдатов или тиовольфраматов. Образующиеся газы, содержащие $H_2S$, используют для регенерации катализатора. Пример. Нейтрализованный NaOH щелок в кол-ве 1000 *мл*, содержащий 234 *г* сухого лигнина, нагревают 5 час. при 250° и давл. 300 *ат* в атмосфере $H_2$ с 25 *г* тиомолибдата аммония, причем образуется смолистая вязкая масса, из которой перегонкой выделяют 65 *г* маслянистого дистиллата, содержащего 35% фенолов и 10 *г* масла, состоящего из пирокатехина, экстрагируемого из водн. дистиллата.

Ю. Вендельштейн

**36097 П. Способ уменьшения образования пека при вакуумной перегонке кислот таллового масла. Габриэльсон** (Sätt att minska beckutfallet vid vakuumdestillation ov tallsyra. Gabrielson C. O.) [Mo och Domsjö AB]. Швед. пат. 151526, 20.09.55

Перегонка производится в присутствии перегретого водяного пара в кол-вах 0,25—3,0 *кг* (предпочтительно от 0,25 до 0,75 *кг*) на 1 *кг* к-т таллового масла, при этом время подогрева до т-ры перегонки должно быть $<$ 2 час.

М. Нагорский

**36098 П. Прочная в мокром состоянии бумага, содержащая аминоалифатические полимеры. Хаус, Мур, Шиллер** (Wet strength paper containing aminoaliphatic chain polymer resins. House Ronald R., Moore Sewell T., Schiller Arthur M.) [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2729560, 03.01.56

Способ получения бумаги (Б), прочной в мокром состоянии, путем добавления к водн. суспензии целлюлозной массы 0,1—5% от ее сухого веса гидрофильного аминоалифатич. поливинила (**I**), состоящего из периодически чередующихся этиленовых группировок, отвечающих общей ф-ле $[(-CH_2CRCONH_2)n-(CH_2CRNH_2)m]$, где R — низший алкил и отношение $n:m$ от 1 : 4 до 4 : 1 (цепь содержит от 0,2 до 4 аминоэтиленовых единиц на 10 атомов С). Обработку **I** можно проводить в любой стадии произ-ва Б до высушивания листа, которое проводят при 100—150° в течение 0,1—5 мин. Б, проклеенные омыленной канифолью, стеаратом Na или другими щел. солями высших жирных к-т с последующей обработкой $Al_2(SO_4)_3$ или $AlCl_3$, будучи гидрофобным и в кислой или нейтр. среде, теряют свои гидрофобные свойства в щел. среде. При обработке Б до проклеивания **I** их гидрофобные свойства сохраняются в щел. среде (вводят по 0,5—3% **I** и клея), причем можно снизить кол-во солей Al или совсем устранить их; одновременная обработка **I** и проклейка взаимно дополняют друг друга и улучшают качества Б. **I** можно применять одновременно с эмульгированным парафином, продуктами конденсации полиамидов, меламино- и мочевиноформальдегидными смолами. **I** получают превращением амидокарбоновых групп указанных выше полимеров (с мол. в. 2000—40 000 для низкомолекулярных и 50 000—500 000 — для высокомолекулярных полимеров) в аминогруппы действием щел. солей HClO, HBrO и HJO в водн. щел. р-ре (так называемая перегруппировка Гофмана). Примеры. (а) 24,6 ч. NaOH растворяют в 140 ч. воды, р-р охлаждают до т-ры ниже 5° и при 0—5° прибавляют 19,2 ч. Br и 71 ч. 10%-ного р-ра полиакрилоамида нагревают до 25° и оставляют на 40 мин. при 25—35°, после чего нейтрализуют 34,8 ч. 37%-ной HCl; выпавший продукт р-ции обрабатывают метанолом, фильтруют и сушат, получая желтый порошок, полностью растворимый в разб. к-тах и растворимый в теплой воде. В указанных условиях превращение $CONH_2$ в $NH_2$ протекает на 60—70%, но р-цию можно прекратить в момент образования 20% аминогрупп или продлить до превращения 75—80% $CONH_2$ в $NH_2$; (б) к р-ру 56 *г* спирта в 1 *л* воды, нагретому до 60°, прибавляют 53 *г* акрилонитрила 71 *г* акрилоамида, нагревают до кипения, прибавляют конц. р-р 2,5 *г* персульфата $NH_4$ в воде, смесь кипятят 90 мин. при размешивании в токе $N_2$, сополимер фильтруют, промывают водой и подвергают обработке гипобромитом в условиях (а), получая сополимер ф-лы $[-(-CH_2CHNH_2)_n-(CH_2CHCONH_2)_m-(-CH_2CHCN-)_p]$, где отношение $n:\ m \sim 6:4$, а отношение $(n+m):p=1:1$. Приведены примеры обработки указанными **I** беленой и небеленой крафт-целлюлозы без проклейки и с проклейкой со сводками результатов испытаний полученной Б, свидетельствующими о ее высоких качествах. Указан порядок обработки в процессе изготовления листа: сначала вводят **I**, затем клей и протраву (квасцы) и под конец наполнитель ($CaCO_3$).

Ю. Вендельштейн

**36099 П. Копировальная бумага со слоем искусственной смолы на оборотной стороне** (Kohlepapier mit rückseitigem Kunstharzauftrag.) [Fa. W. Koreska.]. Пат. ФРГ 922586, 20.01.55 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 24, 5703 (нем.)]

Оборотную сторону покрывают р-ром полистирола в трихлорэтилене, причем к этому р-ру можно добавлять окрашивающие пигменты и (или) красители.

Ю. Вендельштейн

**36100 П. Конденсаторная бумага, исходное сырье которой основательно освобождено от золы, и способ ее производства. Бёймлейн** (Kondensatorpapier, dessen Ausgangsstoff weitgehend von Aschebestandteilen befreit ist, und Verfahren zu seiner Herstellung. Bäumlein Günther) [Schoeller Hoesch, Gernsbach (Bad.)]. Пат. ФРГ 913082, 8.06.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 14, 3223 (нем.)]

Патентуется конденсаторная бумага, состоящая из целлюлозы, в которой содержание α-целлюлозы повышено по крайней мере до 92% путем удаления гемицеллюлозы и золы с помощью щелочи и к-ты.

С. Иванов

**36101 П. Кровельные битумокартоны** (Bitumendachpappe und Verfahren zu ihrer Herstellung) [Chemisch-Technische Werke A.-G.]. Швейц. пат. 301418, 16.11.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 28, 6651 (нем.)]

Патентуется кровельный битуминизированный картон, отличительной особенностью которого является то, что его покровный слой содержит от 1 до 15 вес.% каучука. В качестве примера приведен следующий состав слоя: гильсонит 12 вес.%, окисленный нефтяной битум, обладающий пенетрацией 8/12, 10 вес.%, а обладающий пенетрацией 10/20, 60,5 вес.%, стеариновый пек 10 вес.%, вулканизованный синтетический каучук 7,5 вес.%. Для посылки применяется: речной песок, молотый кирпич, тальк и др. Битуминизированный картон с покровным слоем указанного состава обладает повышенной стойкостью в различных атмосферных условиях, а также повышенной прочностью в отношении образования трещин.

Г. Марголина

**36102 П. Строительный огнестойкий материал для стен. Банкини** (Fire-proof material for wall construction. Banchini Oscar). Канад. пат. 513838, 21.06.55

Плита или блок длиной 0,3—0,9 *м* состоит в основ-

ном из волокон древесины тополя или американской липы, в форме относительно тонких широких лент, связанных между собой; волокна предварительно пропитывают р-ром $Na_2SO_4$ и еще в сыром состоянии обрабатывают порошкообразным $ZnCO_3$ и формуют под давлением. Состав композиции (в *кг*) следующий: древесные волокна 2,45, сернокислый натрий 0,68, углекислый цинк 0,68, цемент 3,24—9,07, вода 6,85. П. Брахман

**См. также:** Химия пробки 34556—34558. Термодинамич. св-ва системы уксусная к-та — вода 33939. Активирование древесных углей 34092. Камфора 33952, 34489. Окисление *n*-цимола 34323. Дегидродекстропимаровая к-та 34504. Техника безопасности при сушке и консервировании древесины 36655. Инфракрасная спектроскопия волокна 34578. Целлюлоза: хлопковая 10919Бх; медноаммиачные р-ры 34639; деструкция 34640; 10951Бх. Эфиры целлюлозы: простые 35949; стабилизация этилцеллюлозы 36011. Отбелка целлюлозы 34905, 34920, 35587. Анализы сульфатных щелоков 34732, 34752. Сточные воды 35259—35261. Антикор. защита на бумагоделательной машине 36655.

## ИСКУССТВЕННЫЕ И СИНТЕТИЧЕСКИЕ ВОЛОКНА

Редактор *В. А. Деревицкая*

**36103. Французская промышленность искусственных и синтетических текстильных материалов. Валантен** (L'industrie française des textiles artificiels et sythétiques. Valentin Paul), Ind. text., 1956, № 836, 477—480 (франц.)

Приведены подробные экономич. и статистич. данные о производстве, потреблении и экспорте искусственного и синтетического шелка, штапеля и других видов во Франции сравнительно с другими странами. Р. Нейман

**36104. Конференция по синтетическим волокнам в Германской Демократической Республике.** —, Хим. наука и пром-сть, 1956, **1**, № 1, 107—108

Краткое изложение докладов и выступлений на конференции, созванной АН ГДР в Берлине в 1955 г. З. Зазулина

**36105. Изучение полиакрилонитрилового волокна. XVI. Об изменении константы Хиггинса $k'$ в зависимости от условий полимеризации акрилонитрила с окислительно-восстановительной системой. Катаяма, Огоси** (アクリロニトリル系合成 繊維に關する研究.第16報.Hugginsの粘度恒數$k^1$の重合條件による變動について. 片山將道, 大越敏夫), 高分子化學, Кобунси кагаку, Chem. High Polym., 1956, **13**, № 131, 114—119 (япон.; рез. англ.)

Изучалось изменение константы Хиггинса $k'$ в зависимости от условий проведения полимеризации акрилонитрила с применением окислительно-восстановительной системы $K_2S_2O_8$—$NaHSO_3$. Полимеризация проводилась в условиях, описанных в предыдущем сообщении. Показано, что изменение конц-ии мономера и инициатора приводит к значительному изменению $k'$; изменение т-ры полимеризации и добавки $CH_3OH$ мало влияют на значение $k'$. Полимеры, имеющие $k'$, равную 0,28—0,33, были получены в следующих условиях: мономера 1 ч., $K_2S_2O_8$. и $NaHSO_3$ 0,01—0,03 ч., воды 15—20 ч., т-ра 30—40°, время полимеризации 40 мин. Часть XV см. РЖХим, 1957, 32739. Ю. Васильев

**36106. Исследование процесса полимеризации акрилонитрила и акриламида. Сообщение III. О получении акриловых волокон. Рейхерт** (Untersuchung der Copolymerisation von Acrylnitril mit Acrylamid. III. Mitteilung über Acrylfasern. Reichert Hans), Faserforsch. und Textiltechnik, 1954, **5**, № 5, 204—210 (нем.)

Исследовался процесс полимеризации акрилонитрила (I) и акриламида (II) с целью получения полимера, содержащего 90 ч. I и 10 ч. II. Полимер растворим в диметилформамиде. При обработке амидных групп р-ром NaClO можно частично перевести эти группы в группы $NH_2$. Полимеризация проводилась в 6%-ном водн. р-ре мономеров с применением редокс-системы, состоящей из персульфата калия, метабисульфита калия и железоаммониевых квасцов при pH 2 без перемешивания. Начальная т-ра полимеризации 20—30°, кончения 39—46°. Скорость полимеризации I несколько больше II. Сополимеризация проводилась при различном соотношении I и II в смеси от 90 : 10 до 10 : 90. Состав получаемого сополимера, определяемый по содержанию азота, в основном соответствовал соотношению мономеров в процессе сополимеризации. Были определены значения $r_1$ и $r_2$ для обоих мономеров. $r_1$ (для акриламида) $1{,}3 \pm 0{,}2 \cdot r_2$ (для акрилонитрила) $0{,}88 \pm 0{,}08$. Были определены для обоих мономеров значения *e* (эффективная поляризуемость двойной связи C—C) и *Q* (способность мономера находиться в различных мезомерных состояниях) по методу Альфрея. Сообщение II см. РЖХим, 1956, 79776. З. Роговин

**36107. Сверхтонкие термопластичные волокна. Уэнт** (Superfine thermoplastic fibers. Wente A. van), Industr. and Engng Chem., 1956, **48**, № 8, 1342—1346 (англ.)

Сверхтонкое волокно (В), имеющее диам. 0,1—1,0 μ, формуют из термопластичных полимеров — полистирола, полиметилметакрилата, полиэтилентерефталата, политрифторхлорэтилена и смолы найлон. Фильера для формования сверхтонкого В состоит из двух пластин, на соприкасающихся частях которых сделаны пазы, которые в сборке образуют ряд канальцев диам. 0,355 *мм*, через которые под давлением проходит расплав полимера. Выходя из канальцев, струйки расплава попадают в зону, где под определенным углом сталкиваются две струи горячего воздуха, выходящие из узких продольных щелей. В этой зоне происходит формование сверхтонкого В. Т-ра фильеры и воздуха контролируются раздельно и зависят от характера полимера, из которого формуется В. Была изготовлена фильера на 192 отверстия. Щели для горячего воздуха имели ширину 0,25 *мм*. Длина канальцев насадки 25,4 *мм* при подаче расплава под давл. 8,5—35 *кг/см²*. Скорость движения В около насадки в зоне, где происходит формование В, очень велика и составляет ~ 490 *м/сек*. Сформованное В собирают в виде войлока на бесконечной ленте, выполненной из сетки, через которую свободно проходит струя воздуха. Величина угла между струями воздуха является важным параметром процесса. Оптимальная величина угла составляет 60°. Основным показателем пригодности полимера для формования сверхтонкого В этим методом является т. пл., температурно-вязкостные характеристики полимера и величина поверхностного натяжения расплава. Величина диаметра В регулируется в основном четырьмя параметрами процесса: т-рой воздуха. т-рой расплава, давлением воздуха и подачей расплава. Важным показателем качества сверхтонкого В является прочность получаемого из него войлока, которая сильно зависит от его плотности и может быть значительно повышена путем его уплотнения или проклейки. Однако последний прием ведет к ухудшению фильтрующих свойств материала. Войлок из сверхтонкого В является превосходным материалом для фильтрации тонких аэрозолей и, возможно, найдет применение для фильтрации жидкости. Ю. Васильев

**36108. Пустотелые волокна и нити. Брук** (Tubular filaments and fibres. Bruck O. E.), Canad. Text. J., 1956, **73**, № 17, 83—84, 87—89 (англ.)

Пустотелые искусств. волокна содержат капилляр, заполненный воздухом, или некоторое кол-во включений воздуха в виде отдельных пузырьков. Пустотелое волокно, содержащее включения пузырьков воздуха, может быть получено различными путями, напр. замешиванием под давлением воздуха с вискозой или при добавлении в нее 1% пемзы, а также хим. путем — добавлением к вискозе 2,5% $Na_2CO_3$ или $H_2O_2$, разлагающейся с выделением $O_2$, а также переработкой вискоз с высокими соляными индексами. Одним из основных затруднений, возникающих при формовании пустотелого волокна, является небольшой диаметр отверстия фильеры и элементарного волокна. Эти волокна обладают лучшими теплоизоляционными свойствами, и по-видимому, повышенной адсорбционной способностью за счет наличия внутренней поверхности. Ю. Васильев

**36109. Исследование осадительных ванн для вискозного волокна. Новый метод анализа осадительной ванны. Часть I, II. Ивасаки, Харада, Танака,** (ビスコース紡浴調整に關する研究. I,II, 報. 岩崎振一郎 原田重三,田中勝),京都工藝纖維大學. 纖維學部學術報告, Кёто, когэй сэнъ дайгаку сэнъи гакубу гакудзюцу хококу, Bull. Fac. Text. Fibres Kyoto Univ. Industr. Arts and Text Fibers, 1956, **1**, № 3, 89—100 (япон.; рез. англ.)

Установлена зависимость уд. веса ($W$) осадительной ванны от ее состава и т-ры: $W = f(S, Z, N, \theta)$, где $S, Z$ и $N$ — содержание $H_2SO_4$, $ZnSO_4$ и $Na_2SO_4$ в *г/л*, $\theta$ — т-ра ванны. При разложении в ряд, пользуясь теоремой Тейлора и пренебрегая производными высших порядков ($\Sigma\varepsilon$), получено для вискозного шелка и штапеля следующее ур-ние: $W - \Sigma\varepsilon = W' = W_0 + \partial W/\partial S)\overline{\Delta Z} + (\partial W/\partial Z)\overline{\Delta Z} + (\partial W/\partial N)\overline{\Delta N} + (\partial W/\partial\theta)\overline{\Delta\theta}$, где $W$ — уд. вес ванны, а $W_0$ — уд. вес стандартной осадительной ванны, $S = 120$ *г/л*, $Z = 23$ *г/л*, $N = 250$ *г/л* и $\theta = 20°$. Для ванны вискозного шелка ур-ние имеет следующий вид: $W = 1{,}2683 + 500\cdot10^{-6}\Delta S + 1250\cdot10^{-6}\overline{\Delta Z} + 700\cdot10^{-6}\Delta N - 667\cdot10^{-6}\overline{\Delta\theta} - 8{,}3\cdot10^{-6}\overline{\Delta S}\,\overline{\Delta Z} - 0{,}38\cdot10^{-6}\overline{\Delta S}\,\overline{\Delta N} - 2{,}85\cdot10^{-6}\Delta S\,\Delta\theta + 17{,}5\cdot10^{-6}\Delta Z\,\Delta N - 25{,}6\cdot10^{-6}\overline{\Delta Z}\,\overline{\Delta\theta} - 5{,}30\cdot10^{-6}\overline{\Delta N}\,\overline{\Delta\theta}$. Для ванны вискозного штапельного волокна дано ур-ние: $W = 1{,}29215 + 418{,}9\cdot10^{-6}\overline{\Delta S} + 772\cdot10^{-6}\overline{\Delta Z} + 716\cdot10^{-6}\overline{\Delta N} - 1104\cdot10^{-6}\Delta\theta - 0{,}1\cdot10^{-6}\Delta S^2 + 0{,}04\cdot10^{-6}\overline{\Delta N}^2 - 13{,}6\cdot10^{-6}\overline{\Delta Z}^2 + 1{,}26\cdot10^{-6}\overline{\Delta N}\,\overline{\Delta Z} + 0{,}182\cdot10^{-6}\overline{\Delta S}\,\overline{\Delta N} + 1{,}819\cdot10^{-6}\overline{\Delta S}\,\overline{\Delta Z} + 3{,}77\cdot10^{-6}\Delta S\,\Delta\theta - 5{,}37\cdot10^{-6}\overline{\Delta N}\,\overline{\Delta\theta} - 10{,}58\cdot10^{-6}\Delta Z\,\Delta\theta$. Приведены номограммы, построенные на основе приведенных выше ур-ний. Ошибка редко превышает 2 *г/л* $Na_2SO_4$, если даже пренебречь $\Sigma\theta$. Метод нашел практич. применение. Д. Васкевич

**36110. Медно-аммиачный шелк. Кебль** (Měďnaté hedvábí. Kebl Fr.), Chem. průmysl, 1955, **5**, № 8, 335—338 (чеш.)

Для коагуляции медноаммиачного р-ра целлюлозы на чешских з-дах применяются разб. р-ры NaOH, а не вода; разложение медноаммиачного комплекса происходит в разб. $H_2SO_4$. Этот способ требует низкой конц-ии целлюлозы в прядильном р-ре, его преимуществами являются экономичность, непрерывность, малое кол-во отходов, быстрота (весь процесс от коагуляции до кручения занимает 2,5 мин.), но зато технологически он более сложен и дает волокно более низкого качества: волокно стоит ближе к вискозному, чем к натуральному. Указаны пути повышения его качества. З. Бобырь

**36111. Искусственное белковое волокно.**— (Le fibre di proteine rigenerate.—), Seta, 1956, **17**, № 1, 15—16 Repr.— Centre textile de Controle de recherche scientifique (итал.)

Искусственные белковые волокна (В) получаются: из белка, выделенного из кукурузных зерен — В викара (США), или из орехов арахис — ардиль (Англия); из казеина, как фибролан (Курто, Англия) или меринова (Сниа — вискоза Италия). Технологич. схема получения белковых В сводится к 4 операциям: растворение белка в соответствующем р-рителе и приготовление прядильного р-ра, регенерация белка в процессе формования волокна; вытягивание В во время или после формования; обработка В $CH_2O$. Приводится таблица, характеризующая сравнительное содержание аминокислот (в %) в молочном казеине, в белке арахисовых орехов, в сое, кукурузе, в кератине шерсти, в фиброине шелка. Д. Кантер

**36112. Придание нерастворимости и твердости искусственному конскому волосу из казеина. Женен** (L'insolubilisation et le durcissement des crins de caséine. Génin G.), Lait, 1956, **36**, № 355—356, 276—285 (франц.)

Конский волос из казеина (I) применим для изготовления кистей, малярных щеток, для наполнения подушек и матрацев, в извитом виде для воздушных фильтров. Кратко описан способ получения искусств. конского волоса из **I**, заключающийся в разбавлении водой до 40% кислого **I**, прядении вязкой массы через фильеру в 10 отверстий с диам. 0,25 *мм*, обработке полученного волокна р-ром $CH_2O$ с последующей сушкой. Изучалось влияние на свежеспряденное волокно, обработанное $CH_2O$, действия различных реагентов, как то: фенол, гидрохинон, резорцин, флуороглюцин, α- и β-нафтолы и различные продукты их замещения в водн. среде и в этиловом спирте, при различных pH, конц-ии и т-ре. Оптимальные механич. свойства волокна, обусловленные образованием поперечных связей, получены при действии резорцина при pH 3,6. Наилучшее соотношение между $CH_2O$ и резорцином 12 : 1. Т-ра обработки 75—110°. После указанной обработки волокно имеет повышенную прочность в мокром состоянии. Библ. 9 назв. Д. Кантер

**36113. Крашение и отделка тканей из волокна дайнел. Стотт** (Processing dynel. Stott D. H.), Man-Made Texts, 1955, **32**, № 373, 63—65, 67 (англ.)

Приведены свойства, условия обработки и крашения, области применения и условия отделки тканей. Ю. Васильев

**36114. Кардное прядение полиамидных волокон. Венсан** (Le cardage des fibres super polyamides. Vincent Alex), Ind. text., 1956, № 838, 642 (франц.)

Рассмотрены причины, затрудняющие процесс переработки полиамидных волокон на кардочесальных машинах. Для облегчения этого процесса предлагается обрабатывать волокна сополимерами стирола с малоновой к-той в эквимолярном соотношении или стирола с акрилатом Na в соотношении 1 : 1,4. Сополимеры получают нагреванием мономеров в присутствии перекисей или, в случае необходимости, замедлителей р-ции (метанола, метилмалеата). Сополимеры переводят в соли, растворимые в воде, напр. в соли Na, K, $NH_3$, аминов и т. д. Обработка волокон этими в-вами приводит к увеличению их жесткости и снижению электризуемости. Для обработки применяются р-ры указанных сополимеров с конц-ией 10 *г/л*, с добавлением 5 *г/л* продукта конденсации стеариновой к-ты с 6 молями окиси этилена. Слой волокна орошают р-ром, отжимают и сушат. С. Савина

**36115. О текстильных свойствах волкрилона. Рудольф** (Върху текстилните свойства на волкрилона. Рудолф Л.), Лека промишленост, 1956, **5**, № 9, 10—12 (болг.)

Характеристика продукции фабрики «Агфа» в Вольфене (ГДР). Л. Песин

**36116. Проблемы производства искусственных текстильных волокон. Зигнер** (Problèmes de la fabrication, de fibres textiles artificielles. Signer R.), Colloq. internat. Centre nat. rech. scient., 1955, **57**, 87—102 (франц.)

Связь между структурой и свойствами синтетич. волокон, а также вопрос о роли реологич. свойств полимера в процессе получения волокна. А. Праведников

**36117. Пряжа и волокно из поливинилхлорида. Их основные области применения. Фроже** (Vinyl yarns and fibres their principal applications. Froger C.), Fibres, 1956, **17**, № 9, 289—293 (англ.)

Волокна из поливинилхлорида (ПВ) по ряду показателей превосходят волокна (В) типа PeCe. ПВ формуют по сухому методу, они обладают способностью к кристаллизации. ПВ выпускают в виде шелка (ровиль) и штапельного В (фибравиль, термовиль, ретрациль и гивриль-изовиль). В равиль и фибравиль, выпускаемые в виде штапельков с различной длиной резки (15—28 *мм*), обладают одинаковыми показателями: прочность в сухом и мокром состоянии 2,71—3,8 *г/денье*, разрывное удлинение 12—20%, уд. в. 1,38. При т-рах ~ 70° эти В дают усадку ~ 55%. Термовиль — штапельное В, подвергнутое тепловой обработке в условиях свободной усадки, обладает прочностью 1 *г/денье*, разрывным удлинением 150—180%, т. размягч. ~ 100°. В ретрациль-15 и ретрациль-30 дают в кипящей воде усадку 15 и 30% соответственно. Все эти В выпускаются как неокрашенными, так и окрашенными в массе в 15 различных цветов. Выпускается, кроме того, невытянутое штапельное В гивриль-изовиль, используемое для набивки спальных мешков и для подобных целей. ПВ обладают высокой хемостойкостью, высокой устойчивостью к действию света и атмосферных влияний, но они недостаточно устойчивы к действию некоторых р-рителей. Являясь негорючими, при переработке в смеске с другими ПВ значительно снижают горючесть получаемых изделий. Ввиду крайней гидрофобности ПВ при трении заряжаются отрицательно. Установлено, что статич. электричество, образующееся при трении ПВ, оказывает на тело человека терапевтич. действие. Теплоизоляционные свойства ПВ выше, чем многих других В. Рассматриваются вопросы, связанные с переработкой ПВ в смеске с другими волокнами (напр., шерстью) для изготовления изделий ширпотреба. Ю. Васильев

**36118. Значение и области применения синтетических волокон. Крамер** (Bedeutung und Einsatzgebiete der vollsynthetischen Fasern. Kramer Hans O. R.), Textil — Praxis, 1955, **10**, № 8, 758—764 (нем.)

Обзор произ-ва и применения различных синтетич. волокон в чистом виде и в смесях. Основные данные о свойствах волокон, в частности, об устойчивости к истиранию и поведении в носке. А. Пакшвер

**36119. Текстильные свойства синтетических волокон. II. Бёрингер** (Textile Analyse der synthetischen Fasern (II). Böhringer Hans), Textil — Praxis, 1955, **10**, № 9, 880—884 (нем.; рез. англ., франц., исп.); Abhandl. Dtsch. Akad. Wiss. Berlin. Kl. Chem., Geol. und Biol., 1955 (1956), № 6, 162—179, Diskuss. 179—182 (нем.)

Полиамидные, полиэфирные, полиакрилонитриловые и поливинилхлоридные волокна испытывали на носкость в 22 ассортиментах гражданского сектора (белье, чулки, мужская и дамская одежда, шторы, ковры, текстильная обувь и др.) и в 20 ассортиментах технич. сектора (приводные ремни, кордная ткань, транспортные ленты, леска и рыболовные снасти, парашютная ткань, стропы и канаты и др.). Полиамидные нити оказались превосходными в 10 ассортиментах технич. сектора и только в 1 ассортименте (чулки) гражданского сектора. Полиакрилонитриловые волокна дают хорошие результаты в смеске с другими волокнами в тканях для изготовления верхней одежды и достаточно пригодны для технич. целей. Поливинилхлоридные волокна пригодны только для изготовления фильтрматериалов и спецодежды. Полиэфирные волокна оказываются пригодными в тех же ассортиментах, что полиакрилонитриловые волокна. Часть 1 см. РЖХим, 1956, 59965. А. Пакшвер

**36120. Новые текстильные изделия из пластиков. Фаулс** (New textile products from plastics. Fowles George A.), Amer. Dyestuff Reporter, 1956, 45, № 11, P326, P336 (англ.)

Описано современное состояние и перспективы развития произ-ва текстильных изделий, получаемых без применения ткачества. В течение последних 10 лет произ-во их в США быстро возрастало и достигло 1% от веса всех потребляемых в стране волокон. Нетканные изделия находят все большее применение в быту и в пром-сти (приведено много примеров), так как их можно изготовлять с заранее заданными свойствами. Приведены данные, характеризующие объем научно-исследовательских работ в области развития произ-ва нетканых изделий. С. Светов

---

**36121 П. Полимеры акрилонитрила. Милхайсер** (Polymères d'acrylonitrile. Millhiser Frederick R.) [E. I. du Pout de Nemours and Co.]. Франц. пат. 1106816, 27.07.55 [Bull. Inst. text. France, 1956, № 60, 137—138 (франц.)]

Для получения полимера, обладающего хорошим сродством как к основным, так и к дисперсным (типа ацетатных) и к кислотным красителям, акрилонитрил и другие виниловые мономеры (метилакрилат, винилацетат) сополимеризуют с сульфоарилэтиленом (винилбензойная сульфокислота), или одной из его солей, растворимых в воде (соли K, Na, $NH_4$ или амина). Кол-во сульфоарилэтилена равняется обычно 1—3% и может быть увеличено до 8—10%. Р. Нейман

**36122 П. Ингибиторы обесцвечивания окраски под действием кислот** (Acid-fading inhibitors) [Celanese Corp.]. Англ. пат. 737947, 05.10.55

В качестве ингибиторов процесса обесцвечивания окраски органич. полимеров (напр., сложные и простые эфиры целлюлозы или полиэтилентерефталат) под действием к-т патентуются соединения общей ф-лы: $CH_2 - NR - CH_2 - NR' - CH_2 - NR''$, где R, R′ и R″ — одинаковые или разные углеводородные радикалы, в каждом из которых атом С в β-положении соединен простой связью с алифатич. атомом С в α-положении и двойной связью (олефиновой или ароматич.) с атомом С в γ-положении. Указанный ингибитор добавляется в колич. 0,1—5% от веса органич. полимера к его р-ру, из которого затем формуются волокна или пленки. Напр., триаллил-, моноаллилдибензил- или три (α-метилбензил)-триметилентриамин добавляют вместе с красителем 1-метиламино-4-оксиэтиламиноантрахиноном к прядильному р-ру ацетилцеллюлозы в ацетоне. А. Волохина

**36123 П. Способ получения цветных нитей и волокна** (Sposób wytwarzania barwnych nici i wólkien) [Imperial Chemical Industries Ltd.]. Польск. пат. 35737, 15.03.54

К полиэтилентерефталату перед прядением добавляют растворяющееся в нем органич. красящее в-во из группы кубовых и аминоантрахиноновых красителей, не вызывающее значительной деструкции и стойкое при т-рах прядения. Пример: 1 ч. мелкодисперсного 1,4-ди-(*n*-бутиланилинодиоксиантрахинона) (I) или 1 ч. 6,6′-дихлор-4,4′-диметилолтиоиндиго (II) или смесь

0,3 ч. 1,5-дибензоиламиноантрахинона, 0,2 ч. *n*-толуидин-3-метилантрапиридона и 0,23 ч. 1,4-ди-(*n*-бутиланилино)-3,8-диоксиантрахинона (III) тщательно смешивают с 10 ч. полиэтилентерефталата в виде стружки. Смесь нагревают до 160° при давлении 5 *мм* рт. ст. в течение 18 час.; образующуюся окрашенную стружку загружают в прядильный аппарат, нагревают до 270° и выпрядают волокно; полученное волокно вытягивают до 5-кратной длины при т-ре 180°; волокно имеет прочность на разрыв 5,6 *г/денье* и удлинение 13,4%. I дает зеленые окраски, II светло-розовые, а III оливково-зеленые высокой прочности к свету и стирке. И. Фодиман

**36124 П. Способ получения вискозы и изделий из нее. Митчелл** (Procédé de fabrication de la viscose et de produits en dérivant. Mitchell Reid L.) [Rayonier Inc.]. Франц. пат. 1105329, 29.06.55 [Bull. Inst. Text. France, 1956, № 60, 136 (франц.)]

Описан способ получения вискозного р-ра из древесной целлюлозы с повышенным содержанием α-целлюлозы и содержащей древесные смолы, позволяющий получать нить без смолы, с повышенным сопротивлением усталости. К целлюлозе добавляют неионогенный, растворимый в воде продукт полимеризации окиси пропилена и окиси этилена, содержащий, по крайней мере, один гидрофобный радикал окиси пропилена и один радикал окиси этилена; полимер можно добавлять в любой стадии произ-ва. Он может быть представлен общей ф-лой $OH[CH_2CH_2O]x[CH(CH_3)-CH_2O]y[CH_2CH_2O]xH$, где $y$ — равняется в среднем $\sim 28$, а $x \sim 16$. Добавление этого полимера одновременно улучшает блеск и окраску нити и устраняет засорение фильер. Р. Нейман

**36125 П. Регенерация коагуляционных и вспомогательных ванн, содержащих серную кислоту и используемых для прядения вискозы** (Procédé pour la régénération de bains de coagulation et de bains secondaires contenant de l'acide sulfurique et utilisés pour le filage de la viscose, ou d'un seul de ces bains) [N. V. Onderzoekingsidstituut Research]. Франц. пат. 1106726, 27.07.55 [Bull. Inst. text. France, 1956, № 60, 135—136 (франц.)]

Первоначально ванна обрабатывается таким образом, что из нее выделяется $NaHSO_4$; остаток может быть использован для приготовления или укрепления коагуляционных или вспомогательных ванн. Выпавший осадок соли можно растворить в некотором кол-ве воды, после чего р-р охлаждают и $NaHSO_4 \cdot H_2O$ или $NaHSO_4$ отделяют путем кристаллизации. Остающаяся жидкость содержит значительное кол-во $H_2SO_4$ и мало солей. Выделенная соль может быть применена для приготовления прядильной ванны. Маточный р-р годится для коагуляционной ванны или для последующей ванны, или для исправления той или другой. Необходимое кол-во воды зависит от состава соли и чаще всего составляет 35 вес.% Т-ра, при которой осуществляется кристаллизация, определяет содержание $Na_2SO_4$, остающегося в маточном р-ре; это кол-во равняется 6% при 20° и только 2% при 0°. Р. Нейман

**36126 П. Способ переработки вискозных прядильных ванн. Хингст** (Verfahren zur Aufarbeitung von Viscose-Spinnbädern. Hingst Georg) [Vereinigte Glanzstoff-Fabriken Akt.-Ges.]. Пат. ФРГ 937786, 12.01.56

Способ позволяет значительную часть потребленных основных хим. материалов использовать повторно и тем значительно снизить стоимость произ-ва. Для этого применяются прядильные ванны, содержащие $H_2SO_4$ и HCl, сульфаты и хлориды в таком составе, чтобы выделяющийся газ HCl легко высаживал из них NaCl. Последний может быть переработан в NaOH и HCl с использованием производственной электроэнергии. Примерный состав прядильной ванны может быть следующим: 50 *г/л* HCl, 50 *г/л* $H_2SO_4$, 150 *г/л* NaCl и 150 *г/л* $Na_2SO_4$, с добавкой соответствующих солей Zn и Mg. Процесс регенерации прядильных ванн через NaCl имеет ряд технологич. и аппаратурных преимуществ и является рентабельным. Р. Нейман

**36127 П. Способ и аппарат для определения коагуляционной способности прядильных растворов. Эльснер, Зябицкий** (Sposób oznaczania zdolności koagulacyjnej roztworów przędzalniczych oraz aparat do przeprowadzania tego sposobu. Elsner Otton, Ziabicki Andrzej) [Instytut Włókien Sztucznych i Syntetycznych]. Польск. пат. 37775, 30.07.55

Измеряют время образования в определенных условиях слоя скоагулированного полимера постоянной толщины (в пределах от 0,5 до 5 *мм*); это время может быть определено по возрастанию сопротивления движению мешалки, вращающейся в испытуемом р-ре. Аппарат состоит из обогреваемой коагуляционной ванны, трубки и мешалки (с 20—60 об/мин.) с подпятником, соединенной со сцеплением, выключаемым при перегрузке, а также с приспособлением, регистрирующим время коагуляции. Мешалка может быть снабжена на конце диском или лопастью. Скоагулированный полимер собирается на дне или на внутренней стороне боковой стенки коагуляционной трубки. Регистрирующим приспособлением может быть счетчик оборотов, самопишущий прибор или часовой механизм. Аппарат рекомендуется для использования как в производственной практике, так и для исследовательских работ. Л. Песин

**36128 П. Способ регенерации меди из кислых промывных вод производства медно-аммиачного шелка. Лайка** (Způsob zpětného získávání mědi z kyselých vypíracich vod při výrobě měďného umelého hedvábí Lajka Karel). Чехосл. пат. 83841, 1.05.55

При регенерации меди высаждением ее в виде основной сернокислой соли (I) с последующим превращением в $Cu(OH)_2$ действием щелочи, осаждение I производят исключительно или преимущественно с помощью $Cu(OH)_2$, полученного на предыдущей стадии. Напр., к 3 *л* сточных нейтрализованных вод с pH 5, конц-ией Cu 0,5 *г/л* добавляют при $\sim 20°$ 14 *г* $Cu(OH)_2$, в виде 50%-ной суспензии; вся Cu количественно осаждается в виде I (колориметрич. методом Cu в фильтрате не обнаружена). Л. Песин

**36129 П. Текстильные и другие материалы из органических производных целлюлозы** (Textile and other products of organic derivatives of cellulose) [Celanese Corp. of America]. Англ. пат. 731007, 1.06.55

Окраски на текстильных материалах или пленках из органич. производного целлюлозы, напр., из простого или сложного эфира целлюлозы, приобретают повышенную устойчивость к воздействию к-т при введении в эти материалы в процессе прядения или формования ди-(диалкиламиноалкил)-фталата, напр., ди-(диэтиламиноэтил)-фталата. О. Славина

**36130 П. Способ производства искусственных белковых волокон** (Processo per la produzione di dilamenti e fibre artificiali da proteine) [American Patens Corp.]. Швейц. пат. 301758, 01.12.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 32, 7583 (нем.)]

Различные животные и растительные белки перед растворением обрабатываются ненасыщ. углеводородами с длинными цепями, преимущественно ненасыщ. высшими жирными к-тами или маслами, которые добываются из рыб и обладают некоторым дубящим действием. 1000 *г* молочного казеина замешивают с 2500 *мл* воды в течение 5 час. затем прибавляют при помешивании 50 *г* китового жира (или тюленьего жира, рыбьего жира, жира из сардин и сельди, или

древесное, льняное, рапсовое масла, или синтетич. жирные к-ты) при нагревании до 50—70°. После дальнейшего разбавления 4500 *мл* воды смесь растворяют в 1250 *мл* 20%-ного NaOH, фильтруют, обезвоздушивают и подают на формование волокна. Таким же способом могут быть обработаны нити, уже обработанные $CH_2O$. Целлюлоза также может быть облагорожена ненасыщ. высшими жирными к-тами, будь то на целлюлозных з-дах, до или после получения щел. целлюлозы или в виде нитей, или в случае производных целлюлозы в 0,5—15%-ных водн. эмульсиях при 20—70° и последующем созревании или высушивании. Этим способом получают нити с более высокой прочностью в мокром состоянии. Р. Нейман

**36131 П. Способ промывки синтетических волокон, в частности волокон из полиамидов** (Procédé de lavage de fibres synthetiques, en particulier de fibres de polyamide) [Böhme Fettchemie G. m. b. H.]. Франц. пат. 1105801, 06.07.55 [Bull Inst. text. France, 1955, № 60, 155 (франц.)]

При промывке волокна, в случае применения катионоактивных добавок, волокно и загрязнения заряжаются положительно. Можно использовать смесь катионоактивных в-в различного характера в зависимости от природы волокна, состава и р-ции загрязнений. В качестве моющих средств можно использовать катионоактивные соединения аммония, сульфония, фосфония и т. д., содержащие, по крайней мере, один углеводородный радикал с высоким мол. весом (6—20 атомов С); в качестве добавок кислого характера пригодны к-ты: HCl, $H_2SO_4$, $H_3BO_3$, HCOOH. В качестве соединений с поливалентным катионом пригодны неорганич. и органич. соли Al (сульфат, формиат, лактат). Можно также применять неионогенные поверхностноактивные соединения. Р. Нейман

**36132 П. Способ придания шероховатости и матовости нитям из полиэтилентерефталатов** (Procédé pour rendre rugueux et mats les fils de téréphtalates de polyéthylène) [Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A.-G.]. Франц. пат. 1104722, 15.06.55 [Bull. Inst. text. France, 1956, № 60, 138 (франц.)]

Нити из полиэтилентерефталата, содержащие 5—30% р-рителя (лучше 7—12%) еще теплые, после короткого пути в воздухе подвергают в ванне дополнительной обработке органич. жидкостями для удаления р-рителя из наружного слоя нити (дифенилметан, окись дифенила, бензофенон, α-метилнафталин). В качестве реагентов для дальнейшей обработки, не растворяющих нить, но удаляющих р-ритель, можно назвать: $CCl_4$, $C_2Cl_4$ и $(CH_3)_2CO$. В ванне для дополнительной обработки происходит набухание поверхности нити, которую затем подвергают сильной вытяжке и далее воздействию перегретого пара, который придает нити шероховатую и матовую поверхность. Р. Нейман

**36133 П. Способ и аппарат для получения извитых синтетических волокон. Уббелоде** (Procédé et appareil pour faire des fils et des fibres frisées. Ubbelohde L.). Франц. пат. 1076599, 27.10.54 [Teintex, 1955, 20, № 6, 485 (франц.)]

Для придания синтетич. термопластичным нитям извитости их подвергают ложной крутке (в виде штопора), для чего их направляют сперва через зону горячей фиксации, затем — в обратном направлении через крутильное приспособление и далее — через зону, в которой нити становятся вновь более мягкими. А. Пакшвер

**36134 П. Прядение из расплава** (Filage par fusion) [Imperial Chemical Inds Ltd]. Франц. пат. 1106935, 27.07.55, [Bull. Inst. text. France, 1956, № 60, 138 франц.)]

Патентуется конструкция герметич. головки для формования волокна из расплава. Расплавленная масса поступает в головку через отверстие, расположенное между двумя приспособлениями, снабженными уплотнительной гарнитурой. Давление плава вызывает смещение приспособлений, в результате которого уплотнительная гарнитура сжимается и обеспечивает герметичность головки. С. Савина

**36135 П. Способ производства деформирующихся нитей или тканей из синтетических волокон. Шетела** (Procédé pour la fabrication de fils ou tissus fortement déformables avec des fibres synthétiques et fils conformes à ceux obtenus par ledit procédé. Chetelat (J.)). Франц. пат. 1103650, 04.11.55 [Teintex, 1956, 21, № 8, 654 (франц.)]

Пряжу подвергают крутке, которая соединяет синтетич. волокна с нитью, способной, подобно нити из ацетатного шелка, растворяться в р-рителе, напр. в ацетоне. Скрученные нити погружают в ванну, содержащую р-ритель, чтобы удалить растворимые волокна и получить нерастворимые волокна в форме пряжи, сохраняющей повышенную упругость. Р. Нейман

---

**См. также:** Сырье 34763, 35933, 35936, 35937, 36042. Производство волокон 36093. Свойства волокон 34606, 34611, 34618, 35639. Методы исследования 34578. Сточные воды 35229. Техника безопасности 36640

## ЖИРЫ И МАСЛА. ВОСКИ. МЫЛА. МОЮЩИЕ СРЕДСТВА. ФЛОТОРЕАГЕНТЫ

Редактор *А. А. Зиновьев*

**36136. Растительные масла. III. Масло семян *Mallotus philippinensis* Muell. Arg. Колдервуд, Ганстон. IV. Новый метод определения состава кислот масел, содержащих эпокси- и (или) окси-кислоты. Бхаруччa, Ганстон** (Vegetable oils. III. *Mallotus philippinensis* Muell. Arg. seed oil. Calderwood R. C., Gunstone F. D. IV. A new method of determining the component acid of oils containing epoxy- and/or hydroxy-acids. Bharucha K. E., Gunstone F. D.), J. Sci. Food and Agric., 1956, 5, № 8, 382—387; 1955, 6, № 7, 373—380 (англ.)

*III.* Изучался состав к-т масла (М) *Mallotus philippinensis* Muell. Arg. и возможности его применения в качестве высыхающего масла. М, полученное экстракцией семян петр. эфиром (40—60°), с выходом 15—20%, имеет темный цвет, полутвердую консистенцию при 20°, совершенно твердую при 0°; кислотное число 66,2; число омыления 203,4; йодное число (Вийс) (ИЧ) 124,1; неомыляемых (Н) 2,6%. Жирные к-ты М содержат (в %) к-ты: камлоленовую (I) 36; линолевую (II) 18; олеиновую (III) 28 и пальмитиновую (IV) 18. При изучении структуры (I) найдено, что она представляет собой смесь α-и β-изомеров (отличающихся лишь геометрич. конфигурацией) 18-оксиоктадека-9,11,13-триеновой к-ты.

*IV.* Описан новый метод определения состава жирных к-т масел, содержащих эпокси- и (или) окси-кислоты. Смесь жирных к-т отделяют от Н и в случае присутствия эпоксикислот их превращают в диоксикислоты кипячением масла с 5 объемами $CH_3COOH$ в течение 5—7 час. (с обратным холодильником). Отгоняют $CH_3COOH$ и продукт, в котором эпоксиглицериды превращены в моноoксимоноацетоксиглицериды, гидролизуют спирт. р-ром КОН и отделяют обычным путем. Оксикислоты отделяют распределением между петр. эфиром (40—60°) и смесью метанол — вода (4 : 1). К-ты, не содержащие оксигруппы, разделяют на 2 части кристаллизацией из метанола при —20° или спирто-свинцовым мето-

дом. Таким образом, получают 3 фракции: насыщ. к-ты (А), ненасыщ. к-ты (В) и оксикислоты (С). Фракции А и В исследуют обычным путем, (В, которая может содержать небольшое кол-во оксикислот, ацетилируют перед дистилляцией), а из С получают метиловые эфиры, которые затем ацетилируют. По саponификационному эквиваленту (СЭ) метиловых эфиров до и после ацетилирования определяют содержание оксиэфира: % оксиэфира $=100\ M\,(\text{В}-\text{А})/[56{,}100\ n-\text{В}(M'-M)]$, где $M$ и $M'$ — мол. вес окси- и ацетоксиэфиров, $n$ — число ОН-групп в эфире, А и В — значение СЭ до и после ацетилирования. Метод был применен к анализу масел семян *Vernonia anthelmintca* и *Strophanthus hispidus*. Найдено, что масло *V. anthelmintica* (СЭ 320,7; ИЧ 101,7 ± 0,5, эпоксиолеина 71,5%) содержит (в %) к-ты: **IV** 3,22; стеариновую 1,67; арахиновую 0,65; **III** 3,77, **II** 13,65, диоксиолеиновую 68,90, Н 8,14. В масле *S. hispidus* найдено 15% оксиоктадециленовой к-ты. Для быстрого определения гликолевого числа (процент диоксикислоты) предложено применение р-ра 1,4 *г* $KJO_4$ в 200 *мл* $H_2O$ и $CH_3COOH$ (до 1 *л*). Освобождающийся йод оттитровывается 0,1 н. $Na_2S_2O_3$. Процент гликоля $= M(V_b - V_s)N/20\,w$, где $M$—мол. вес гликоля, $N$ — нормальность р-ра $Na_2S_2O_3$, $w$ — навеска, $V_b$ и $V_s$ — кол-во $Na_2S_2O_3$, пошедшее на титрование глухого опыта и образца. В качестве эталонных в-в синтезирован ряд производных, ранее не описанных: 9-оксиоктадека-*транс*-12-еновая к-та получена изомеризацией *цис*-кислоты из масла *Strophantus* в виде белых игл, т. пл. 57,5—59,5° (петр. эф.) Окислением 9-оксиоктадека-*цис*-12-еновой к-ты холодным разб. щел. р-ром перманганата получена 9,12,13-триоксистеариновая к-та с т. пл. 108—110°. Обычным методом получены *n*-бромфенациловые эфиры к-т: 9-оксиоктадека-*цис*-12-еновой с т. пл. 73,5—74,5, 9-оксистеариновой, т. пл. 97,5—98°, 12-оксистеариновой, т. пл. 99,5—100°. Часть II см. РЖХим, 1954, 15633. Н. Любошиц

**36137. Масло семян *Hibiscus manihot* и *Perilla nankinensis*. Цутия, Эндо** (**植物油2種(«とろろあおい»及び«しそ» の種子油)· 土屋知太郎, 遠藤拓治), 油脂化學協會誌**, Юси кагаку кекайси, 1953, **2**, № 2, 72—74 (япон.)

Масло семян *Hibiscus manihot* (10,82% от веса семян, $n^{20}D$ 1,4750, $d_4^{20}$ 0,9321, кислотное число (КЧ) 1,52, число омыления (ЧО) 191,5, ИЧ 105,9, неомыляемых 2,11%) содержит 19% насыщ. к-т (главным образом $C_{16}$) и 81% жидких к-т (линолевая, олеиновая и небольшое кол-во линоленовой). Масло семян *Perilla nankinensis* (27,00% от веса семян, $n^{20}D$ 1,4828, $d_4^{20}$ 0,9343, КЧ 2,12, ЧО 195,3, ИЧ 191,8, неомыляемых 1,54) содержит 6% насыщ. к-т ($C_{16}$ и $C_{18}$) и 94% жидких (главным образом линоленовая).

Chem. Abstrs, 1953, **47**, № 18, 9636h. S. K.

**36138. Исследование изменения содержания жира в зародышах сорго и кукурузы во время хранения. Линдеман** (Untersuchung über die Veränderung des Fettgehaltes von Milo- und Maiskeimen während der Lagerung. Lindemann E.), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1954, **80**, № 19, 494—495 (нем.)

Рассматривается влияние влажности зародышей сорго и т-ры их сушки на свойства масла, получаемого из них экстракцией. Обсуждено влияние условий экстракции на выхода масла. Начало см. РЖХим, 1956, 63449. В. Белобородов

**36139. Химический состав семян тунгового дерева вида *Aleurites Molussana* Willd. Лабруто, Рейтано** (Coposizione chimica dei semi di *Aleurites Moluccana* Willd. Labruto Gaetano, Reitano Crazia), Ann. chimica, 1954, **44**, № 5-6, 397—406 (итал.)

Приведены аналитич. данные о составе и свойствах белковой и жировой части плодов тунговых деревьев из Мессинского ботанического сада. А. Ясный

**36140. Содержание трилаурина в масле семян *Tetradenia glauca* Matsum и *Lindera citriodora* Hemsi. Цутия, Танака** (つづ, あおもじ種子油 中のトリラウリンの存在について・土屋知太郎, 田中章 夫), **日本化學雜誌**, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1954, **75**, № 10, 1091—1093 (япон.)

Найдено, что масло семян *Tetradenia glauca* содержит небольшое кол-во трилаурина. [Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 5, 3556 (англ.)] K. W.

**36141. Применение хроматографии для анализа масла из желудей. Де-Кастро, Джанк** (Application of chromatography in the analysis of acorn oil. deCastro Natividad F., Jannke Paul J.), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1955, **44**, № 5, 281—284 (англ.)

Масло из желудей *Quercus rubra* L. омылено кипячением со спирт. р-ром КОН и неомыляемая часть подвергнута хроматографич. разделению. Петр. эфир, $CCl_4$, бензол и смесь хлороформ-спирт, которые были последовательно применены для извлечения адсорбированных в-в из поглотительной колонки, содержали соответственно: углеводороды, воск, каротиноидный пигмент, β-ситостерин. В омыленной части масла жирные насыщ. к-ты отделены от ненасыщ. через свинцовые соли и кристаллизацией из ацетона при т-ре от —10 до —50°. Обе фракции жирных к-т исследованы хроматографически; идентифицированы пальмитиновая, стеариновая, олеиновая и линолевая к-ты. А. Травин

**36142. Производство хлопкового масла. Декортикация семян и удаление шелухи. Технология извлечения масла. Пилетт** (L'huilerie de coton. Décorticage et séparation des coques. Technique de l'extraction. Pilette M.), Oleágineux, 1954, **9**, № 10, 709—716; 1955, **10**, № 5, 303—308 (франц.)

Описан технологич. процесс извлечения хлопкового масла из семян хлопчатника. Подробно описаны аппаратура и способы обрушивания семян и удаления шелухи, определение протеинов и выход жмыха. Дана характеристика и применение шелухи, а также схемы и марки соответствующих машин. Изложены способы измельчения и термич. обработка семян после обрушивания, подробно описана аппаратура, используемая для этой цели, а также гидравлич. прессы для извлечения хлопкового масла. Даны схемы и марки соответствующих механизмов. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 56460. А. Марин

**36143. Замечания к статье В. Н. Карпова «Об улучшении электрооборудования шнекпресса МП-21». Котенев Е. З.**, Маслоб.-жир. пром-сть, 1956, № 3, 39—40

Отрицается необходимость установки более мощных электродвигателей для приводов жаровни и вертикального шнека МП-21, а также их быстрый выход из строя. Опыт эксплуатации такого пресса показал, что при принудительной подаче чистого воздуха вентилятором, соединенным с всасывающим отверстием указанных электродвигателей, исключается попадание в них масличной пыли и водяных паров, могущих вызвать запрессовку ротора. См. РЖХим, 1956, 45221. Г. Фрид

**36144. Конструкция автоматического шнекового маслобойного пресса и его действие. Коэффициент уплотнения нитки шнека. Вэнь Ши-Цянь** (自動螺旋榨油機的構造和操作上的研究・絞絲的壓縮比・溫士謙), 化學世界, Хуасюэ шицзе, 1955, № 4, 176—177, 180 (кит.)

**36145. Модифицированный жидкостный экстрактор для обычных анализов масла. Берки, Холт** (A modified liquid-liquid extractor for routine oil analysis. Buerki Cherles R., Holt K. E.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1954, **31**, № 8, 335—338 (англ.)

**36146. Экстракция масла из рисовых отрубей в Марокко. Созад, Монфор** (L'extraction de l'huile de son de riz au Maroc. Sauzade Jean, Montfort Robert), Rev. internat. prod. colon., 1954, **29**, № 301, 179—180 (франц.)

**36147. Сравнительная характеристика растительных масел, экстрагированных различными хлорированными растворителями. Ячини, Карола, Гизе** (Confronto delle caratteristiche di olii vegetali estratti con diversi solventi clorurati. Jacini Giovanni, Carola Cesare, Giese Kurt), Olii miner., grassi e saponi, colori e vernici, 1954, **31**, № 3, 39—40 (итал.)

Приведены сравнительные качеств. показатели масел из семян различных культур (арахиса, подсолнечника, рапса, льна, клещевины, сои и др.), экстрагированных четырьмя р-рителями: гексаном, трихлорэтиленом, дихлорэтаном и дихлорметаном. Во всех случаях бо́льший выход масла получается при экстракции трихлорэтиленом. Г. Фрид

**36148. Флуорофотометрическая идентификация ректифицированных оливковых масел. Провведи** Sull'identificazione fluorofotometrica degli olii di oliva rettificati. Privvedi Fosco), Olii miner., grassi e saponi, colori e vernici, 1954, **31**, № 8, 139—143 (итал.)

**36149. Контроль качества масла, поставляемого в Мессину. Определение чисел Иссолио, перекисных, Рейхерт-Мейсль-Вольный, Поленске и омыления. Бенинати** (Osservazioni sul burro venduto a Messina. Ricerche sugli indici di Issoglio, perossido. Reichert-Meissl-Wollny, Polenske e di saponificazione. Benjnati F.), Latte, 1954, **28**, № 4, 198—200 (итал.)

Приведены результаты анализа 98 образцов масла, изготовл нного в Сицилии и континентальной Италии. Л. П.

**36150. Видоизменение *п*-анизидинового метода определения содержания свободного и общего госсипола. Миллер** (A modification of the p-anisidine method for the determination of free and total gossypol. Miller W. J.), J. Amer. Oil. Chemists' Soc., 1955, **32**, № 1, 29—33 (англ.)

**36151. Улучшенный метод определения госсипола в неочищенном хлопковом масле. Понс, Митчам, О'Коннор, Стансбери** (Improved method for determining gossypol in crude cottonseed oils. Pons Walter A., Jr, Mitcham Donald, O'Connor Robert T., Stansbury Mack F.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1956, **33**, № 7, 324—330 (англ.)

Предложен улучшенный *п*-анизидиновый метод определения госсипола в хлопковом масле, отличающийся от ранее описанного (Pons W. A. и др. J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1951, **28**, 8—12) изменением состава р-рителя (применяется смесь изопропиловый спирт: : гексан = 3 : 2), более высокой т-рой р-ции (75°, 1 час) и применением более конц. р-ра *п*-анизидина (1 *г* очищ. *п*-анизидина в 48 *мл* р-рителя и 2 *мл* лед. $CH_3COOH$). Степень окрашивания определяется колориметрически или спектрофотометрически. Кол-во госсипола в масле оценивается по калибровочной кривой, полученной для стандартных р-ров госсипола. Метод дает удовлетворительные результаты. Применение анилина вместо *п*-анизидина при наличии в масле измененного госсипола ведет к значительным ошибкам Н. Л.

**36152. Оценка содержания фосфора в льняном масле. Янчик, Копецкий** (Hodnocení lněného oleje podle zkoušky zlomu a obsahu fosforu. Jančik Vladimír, Kopecký Antonin), Průmysl potravin, 1955, **6**, № 12, 603—606 (чеш.)

Экспериментально установлена зависимость между т-рой выпадения нежировых примесей в льняном масле (фосфатиды, белки и др.) и кол-вом содержащегося в нем фосфора. Колич. содержание фосфора определялось по методу Талера с использованием 3 эталонных пробирок. Метод применим для масел с содержанием $>0,0005\%$ фосфора, точность метода 0,0005%. М. Юржица

**36153. Замещенные арилиминопроизводные госсипола. Дехари, Браун** (Substituted arylimino derivatives of gossypol. Dechary J. M., Rrown L. E.), J. Amer. Oil. Chemists' Soc., 1956, **33**, № 2, 76—78 (англ.)

С целью получения нерастворимых в масле производных госсипола (**I**) приготовлены и охарактеризованы 17 (из них 15 впервые) арилиминопроизводных **I**. Методика получения: 1 *ммоль* **I** и 2 *ммоля* ароматич. амина растворяют в 40—50 *мл* абс. спирта и кипятят 0,5 часа с обратным холодильником, удаляют (если нужно) р-ритель и отделяют выпавшие кристаллы. Полученные кристаллы промывают 3 раза 95%-ным спиртом (по 10—15 *мл*), дважды эфиром (по 10—15 *мл*), высушивают в вакууме над $P_2O_5$ и перекристаллизовывают из подходящего р-рителя до постоянного содержания азота. Освобожденные от следов р-рителя (нагревание в вакууме 16 час., 70°; для *о*-нитрофенилимино-**I** 4 час., 50°) хранят в запаянных под вакуумом ампулах при — 15°. Все полученные в-ва имеют окраску от желтой до темно-красной, высокую т-ру плавления, нерастворимы в обычных р-рителях. Свойства полученных соединений (указаны: выход в %, т-ра плавления, в скобках р-ритель). *Бис*-(α-нафтилимино)-**I**: 82; 283—285, ($CHCl_3$); *бис*-(β-нафтилимино)-**I**; 91; 302—303, ($C_6H_5Cl$); *бис*-(*о*-карбоксифенилимино-**I**: 87, $>360$, ($C_6H_5Cl + 1\text{-}ClC_{10}H_7$); *бис*-(*м*-карбоксифенилимино-**I** : 91; $>360$, ($C_6H_5Cl$); *бис*-(*п*-карбоксифенилимино)-**I** : 93; $>360$ (р-ритель не найден); *бис*-(*о*-оксифенилимино)-**I** : 91, 268—269 (абс. $C_2H_5OH$); *бис*-*м*-оксифенилимино)-**I** : 94; 287, (95% $C_2H_5OH$): *бис*-(*п*-оксифенилимино)-**I** : 97; 291, (95% $C_2H_5OH$); *бис*-(*п*-метоксифенилимино)-**I** : 94; 287—289; (95% $C_2H_5OH$); *бис*-(*п*-фенилфенилимино)-**I**:88; 327—328, ($C_2H_5Cl$); *о*-нитрофенилимино-**I** : 94, 202 ($C_6H_5Cl$); *бис*-(*о*-нитрофенилимино)-**I** : 97; 234,5—235,5 ($1\text{-}ClC_{10}H_7$); *бис*-(*м*-нитрофенилимино)-**I** : 90, 280—282 ($1\text{-}ClC_{10}H_7$); *бис*-(*м*-нитрофенилимино)-**I** : 75, 305—306 ($1\text{-}ClC_{10}H_7$); *бис*-(*п*-хлорфенилимино)-**I** : 88; 302 ($CHCl_3$); *бис*-(*о*-меркаптофенилимино)-**I** : 100; 228—228 ($C_6H_6 + CHCl_3$); α-аминофенил-*п*-толуилимино-**I** : 98, 322—323 ($C_6H_5Cl$). Из всех изученных соединений только *п*-аминобензойная к-та дает нерастворимое в хлопковом масле производное с **I**. *о*-Нитроанилин дает и моно- и дизамещенное производное **I**, а *п*, *п'*-метилендианилин— только монозамещенное. Приведены спектральные данные для полученных соединений. Н. Любошиц

**36154. Рафинация хлопкового масла. I, II, III. Пилетт, Баго** (Raffinage de l huile. I, II, III. Pilette M., Bagot Y.), Oléagineux, 1956, **11**, № 6, 373—377; № 7, 458—466; № 8—9, 551—561 (франц.)

*I.* Дана подробная характеристика хлопкового масла и общая схема его рафинации. Изложена технология рафинации и приведена схема некоторых современных аппаратов, применяемых для этой цели.

*II.* Подробно изложены прерывный и полунепрерывный методы нейтр-ции, промывки и удаления воды из нейтрализованного хлопкового масла. Дана диаграмма потерь во время нейтр-ции и их состав — свободные жирные к-ты, нежировые в-ва, омыленное и эмульгированное масло. Подробно описаны разные методы лабор. испытания — определение кислотности,

окраски, потерь. Даны схемы и описана работа использованной аппаратуры для нейтр-ции и лабор. испытания хлопкового масла.

*III.* Подробно изложены разные варианты непрерывного метода нейтр-ции хлопкового масла, его промывка и удаление воды из готового продукта. Даны схемы соответствующего оборудования и подробно описана его работа. А. Марин

**36155. Рафинация масел из семян арахиса и семян *Bassia iangifolia* с применением в качестве растворителя этилового спирта. Кама, Домадия, Кейн** (Solvent refining of groundnut and mowrah oils by ethyl alcohol. Cama J. S., Domadia M. H., Kape J. C.), Current Sci., 1954, **23**, № 7, 221 (англ.)

Представлена треугольная диаграмма, характеризующая взаимную растворимость компонентов в системе 90%-ный этиловый спирт — нейтр. масло — жирные к-ты. В. Белобородов

**36156. Соотношение между йодным числом жирных кислот в растительных маслах и йодным числом жирных кислот, полученных из соапстоков. Янчик, Покорный, Мареш** (Vztah mezi jodovými čísly mastných kyselin v rostlinných tucích a mastných kyselin získaných z mýdelných kalu po rafinaci. Jančik Vladimir, Pokorný Jan, Mareš Emil), Průmysl potravin, 1956, **7**, № 5, 213—215 (чеш.; рез. русс., англ., нем.)

Изучено изменение ИЧ растительных масел при их рафинации (Р). Показано, что при Р растительных масел их ИЧ понижается на 1—2, за исключением льняного масла, ИЧ которого повышается на 1—2. Жирные к-ты, выделенные из соапстоков, в пересчете на глицериды, имеют ИЧ на 5—10 ниже ИЧ исходного масла, а соответствующие показатели льняного масла ниже на 20—50. О. Сладкова

**36157. Производство животных жиров. Савич** (Proizvodnja animalnih masti. Savic Isidor), Tehnika, 1955, **10**, № 2, 257—259 (сербо-хорв.; рез. англ.)

Описано произ-во свиного жира (подготовка сырья, вытопка в открытых котлах, паровое и сухое вытапливание). Обсуждены современные методы вытопки. О. Сладкова

**36158. Способ холодного извлечения жира из кости. Петровский В.,** Мясная индустрия СССР, 1956, № 1, 9—12

Испытана опытная установка и исследован ряд технологич. параметров импульсивного аппарата для холодного выделения жиров из костной ткани. Аппарат сконструирован на основе молотковой дробилки для зерна «ДМ 300». Испытывались решетки с сечением 240 до 21 *см²*, молотки размером 46 × 100 × 2 *мм* и 46 × 80 × 10 *мм* при окружных скоростях 19—38 *м/сек* и кол-ве импульсивных ударов 840—8400 сек. Остаточное кол-во жира в сухой кости 2,3—4,8% при содержании жира до обработки 23,2%. Аналогичная установка рекомендуется и для извлечения жира из мягкой жировой ткани. Н. Соловьева

**36159. Состав жирных кислот жира икры лосося. Кайт** (Constituent fatty acids of salmon egg fat. Kyte R. M.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1956, **33**, № 4, 146—149 (англ.)

Изучен с применением различных аналитич. методов состав жирных к-т жира, выделенного из икры *Oncorhynehus gorbuscha.* К измельченной икре добавляют 2-кратное кол-во (по весу) 4%-ного р-ра NaCl, смесь осторожно перемешивают, оставляют стоять на 4 часа при 50° и отделяют жировой слой. При изучении состава жирных к-т найдено, что они содержат (в%) : ~ 31 к-т $C_{20}$ со средней ненасыщенностью 7,3 атома Н, ~15 к-т $C_{22}$ со средней ненасыщенностью 11,8 атома Н, ~30 к-т $C_{18}$ со средней ненасыщенностью 3,6 атома Н, ~ 12 насыщ. к-т $C_{14}$, $C_{16}$ и $C_{18}$, мононенасыщ. к-ты $C_{14}$ и $C_{16}$, 0,2 ненасыщ. к-ты $C_{24}$ и 5 нерастворимого остатка. Н. Любошиц

**36160. Разделение глицеридов жира рыб с помощью растворителей. Марумо, Томияма** (溶劑分別法による魚油のグリセリド分離・丸茂秀雄，富山 新一），油脂化學協會誌 Юси кагаку кёкайси, J. Oil. Chemists Soc., Japan, 1954, 3, № 1, 6—9 (япон.)

**36161. Изучение жира печени глубоководных акул. IV. Содержание углеводородов в «yumezame» *Centroseymnus owstoni*** Garman. **V. Содержание углеводородов в «heratsunozame»,** *Deania* spp. **VI. Содержание углеводородов в жире печени «aizame»,** *Centrophorus* spp. **Хигаси, Канэко, Сугии** (深海産鮫類肝油の利用に關する研究・ IV.ユメザメ (*Centroscymuus owstomi Qarman*)に於ける炭化水素の消 について. V. ヘラツノザメ類 *Diamia spp* に於ける炭化水素の消長について・東秀雄，金子德五郎，杉井麒三 郎），日本水產學會誌， Нихон суйсан гаккайси, Bull. Japan. Soc. Scient. Fisheries, 1953, **19**, № 7, 836—850, 851—860, 861—867 (япон.; рез. англ.)

*Часть IV.* С целью определения выхода сквалена из различных глубоководных акул, изучено содержание углеводородов в жире рыб различного вида и в пределах каждого вида. Проведена систематич. идентификация глубоководных акул. Даны морфологич. сведения (длина и вес тела акулы, вес печени и т. д., дата и район улова) для 84 образцов *Centroseymnus owstoni* Garman. Вес печени ~ 22% от веса тела, содержание жира в печени 75—87%, в яйцах и желчи ~10%, в мясе и внутренних органах 0,02—2,7%. Содержание углеводородов (в основном сквалена) в жире печени 22,8—77,3%, в жире яиц 5,6—14,2%. Охарактеризованы целый жир печени ($d_4^{15}$ 0,8651—0,8912; $n^{40}D$ 1,4690—1,4814; ИЧ 166,2—329,1; % неомыляемых (Н) 37,71—82,55), его Н ($n^{40}D$ 1,4775—1,4855; ИЧ 243,0—357,0; % углеводородов 60,54—89,68), целый жир яиц ($d_4^{15}$ 0,9216—0,9355; $n^{40}D$ 1,4690—1,4767; ИЧ 134,0—173,5; Н 22,62—49,12%) и его Н ($n^{40}D$ 1,4832—1,4862; ИЧ 182,5—255,7%; углеводородов 14,15—54,37); $n^{40}D$ углеводородной части из жира печени 1,4855—1,4892, из жира яиц — 1,4845—1,4880. Соотношения между процентом углеводородов в жире печени и уд. весом, коэфф. рефракции и процентом Н выражаются соответственно ур-ниями: $X = 1500{,}55 - 1650\ t_1$; $X = 3571{,}43\ t_2 - 5216{,}8$ и $X = 1{,}2\ t_3 - 18{,}97$, где X — процент углеводородов; $t_1$ — $d_4^{15}$; $t_2$ — $n^{40}D$; $t_3$ — процент Н.

*Часть V.* Исследованы 2 вида акулы «heratsunozame», *Deania* (А — пойманные в заливе Токио и В — в заливах Сагоми и Канеда). Приведены морфологич. данные для 40 изученных образцов; рассчитан средний вес печени (21,45% для самцов и 19% для самок). Печень содержит 75—91% жира ($d_4^{15}$ 0,8675—0,8916; $n^{40}D$ 1,4676—1,4840; ИЧ 132,6—256,7; Н 42,55—48,80%). Н жира имеет $n^{40}D$ 1,4744—1,4860; ИЧ 249,0—337,5; процент углеводородов 50,13—90,88. Коэфф. рефракции углеводородов (1,4795—1,4889) показывает, что они главным образом состоят из сквалена. Содержание углеводородов в жире печени у самцов (70 *г* на 1 *кг* веса тела) выше, чем у самок (40 *г* на 1 *кг* веса тела), но это различие меньше, чем у *Centroseymnus owstoni*. Соотношения между содержанием углеводородов, уд. весом, коэфф. рефракции и содержанием Н выражаются соответственно ур-ниями: $X = 1685{,}43 - 1863\ t_1$; $X = 3690\ t_2 - 5400$ (для А) и $X = 3900\ t_2' - 5684{,}34$ (для В); $X = 0{,}9313\ t_3 - 11{,}86$, где X — процент углеводородов, $t_1$ — $d_4^{15}$, $t_2$ и $t_2^1$ — $n^{40}D$, $t_3$ — процент Н. Показано, что содержание углеводородов и липоидов увеличивается с ростом яиц (1,25—4,60%) и падает с ростом зародыша (4,6—2,34%).

*Часть VI.* Исследованы 2 вида глубоководных акул «aizame», *Centrophorus* spp. Приведены время, районы улова и морфологич. данные для 51 образца. Показа-

но, что вес печени составляет 24,7% от веса тела; содержание жира в печени 75—87%, в яйцах и почках ~10%, мясо и внутренние органы содержат незначительные кол-ва жира. Содержание углеводородов 535—717 *г* на 1 *кг* печени, $n^{40}D$ углеводородов 1,4840—1,4870. Охарактеризованы целый жир печени ($d_4^{15}$ 0,8627—0,8716; $n^{40}D$ 1,4782—1,4841; ИЧ 289,6—346,0; процент Н 78,36—92,05; процент углеводородов 71,27—85,36 и его Н ($n^{40}D$ 1,4827—1,4859; ИЧ 337,1—373,6; процент углеводородов 85,57—94,76). Часть III см. РЖХим, 1956, 60006. О. Сладкова

**36162. Применение некоторых быстрых методов при определении химических характеристик жиров. Вольф** (Zur Anwendung einiger Schnellmethoden dei der Bestimmung fettchemischer Kennzahlen. Wolf S.), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1954, **80**, № 11, 269—272 (нем.)

**36163. Удаление свободных жирных кислот из жира печени. Китамикадо, Танака** (肝油の脱酸に就て・北御門學，田中晴夫），日本水產學會誌， Нихон суйсан гаккайси, Bull. Japan Soc. Scient. Fisheries, 1954, **19**, № 12, 1223—1225 (япон.; рез. англ.)

Приведены в виде таблиц и выводов результаты щел. нейтр-ции печеночного рыбьего жира, полученного экстракцией эфиром и вывариванием в присутствии едкой щелочи. О. Сладкова

**36164. Начальные стадии процесса автоокисления ненасыщенных жиров и жирных кислот. Дроздов Н. С., Матеранская Н. П.,** Тр. Моск. технол. ин-та мяс. и молоч. пром-сти, 1955, вып. 4, 57—68

Исследованы начальные стадии процесса самоокисления свиного жира и олеиновой к-ты при 20—60° в условиях освещения рассеянным солнечным светом в спец. приборе, позволяющем измерять поглощенный кислород, находящийся в приборе под постоянным давлением. Кроме учета расхода $O_2$ на р-цию, производилось также определение перекисных чисел, эпоксидного, карбонильного и карбоксильного кислорода и йодных чисел. Произведен расчет израсходованного газообразного кислорода на образование перекисей, эпоксидов, карбонильных групп и т. д. Приведены графики, показывающие изменение с течением времени вышеуказанных аналитич. характеристик. А. Войцеховская

**36165. Приготовление и оценка двух новых жирорастворимых инактиваторов металлов. Шваб, Эванс** (Preparation and evaluation of two new fat-soluble metal inactivators. Schwab A. W., Evans C. D.), J. Agric. and Food Chem., 1955, **3**, № 6, 518—521 (англ.)

Получены два новых жирорастворимых инактиватора металлов и оценено их стабилизирующее действие на растительные масла. Моноoктадециловый эфир (I) карбоксиметилмеркаптоянтарной к-ты получают 5-часовым нагреванием 0,05 моля октадецилмалеата калия (II) (приготовленного нейтр-цией сухим карбонатом калия продукта взаимодействия 1,0 моля октадецилового спирта и 1,0 моля малеинового ангидрида) и 0,05 моля меркаптоуксусной к-ты в 100 *мл* этилового спирта. I получается с выходом 89%, т. пл. 88—89°. Монооктадециленовый эфир (III) тиодиянтарной к-ты получают 3-часовым нагреванием 0,05 моля II и 0,05 моля меркаптоянтарной к-ты в 100 *мл* абс. спирта. Выход III 11,2 *г*, т. пл. 51—53°. I и III способны образовывать комплекс с металлами и являются хорошими стабилизаторами для растительных масел, напр. соевого. Применение I и III ограничено их термич. нестойкостью. Растворимость обоих эфиров в соевом масле до 2% при 60°. Н. Любошиц

**36166. Сравнение применяемых в промышленности фенольных антиоксидантов для пищевых животных жиров. Гирхарт, Стакки** (A comparison of commercially used phenolic antioxidants in edible animal fats. Gearhart W. M., Stuckey B. H.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1955, **32**, № 7, 386—390 (англ.)

Приведено сравнительное изучение физ. свойств и влияния на окисление свиного жира трех фенольных антиоксидантов: бутилоксианизола, бутилокситолуола и пропилгаллата в конц-иях 0,005—0,10%. Антиокислительная активность исследовалась как для отдельных антиоксидантов, так и для их сочетаний. Результаты опытов приведены в виде графиков. Найдено, что бутилоксианизол обладает синергич. действием по отношению к пропилгаллату. Н. Любошиц

**36167. Новые области применения жирных кислот. Мак-Колифф** (Newer fatty acid uses. McCauliff E.), Soap and Sanitary Chemicals, 1954, **30**, № 3, 51—53, 114 (англ.)

**36168. Методы разделения жирных кислот. Ригамонти** (Metodi di separazione dei diversi acidi grassi. Rigamonti R.), Olii miner., grassi e saponi, colori e vernici, 1954, **31**, № 4, 62—71 (итал.)

Обзор. Библ. 25 назв. Н. Любошиц

**36169. О некоторых новых, важных для технологического процесса производных жирных кислот. Покорный** (O některých nových technicky duležitých derivátech mastnych kyselin. Nitrily, amidy, aminy. Pokorný Jan), Průmysl. potravin, 1955, **6**, № 2, 72—75 (чеш.; рез. русс., нем., англ.)

Описаны способы произ-ва и область применения производных жирных к-т. М. Юржица

**36170. Новейшие методы производства маргарина.—** (Moderne margarine-fabricageprocessen.—), Olien, vetten en zeep., 1954, **38**, № 14, 193—197 (голл.)

**36171. Технология производства маргарина. Фрейер** (Tehnologia fabricării margarinei. Freier B.), Rev. ind. aliment. prod. vegetale, 1956, № 6, 21—23 (рум.)

**36172. О необходимости новой формулировки правовых норм, относящихся к маргарину и к пищевым жирам. Хан** (Die Notwendigkeit der Neufassung der lebensmittelrechtlichen Bestimmungen für Margarine und Speisefette. Hahn R.), Dtsch. Lebensmitt. Rundschau, 1954, **50**, № 5, 107—109 (нем.)

**36173. Эмульгирование пищевых жиров и масел. Сасаки, Кояма** (食用油脂の乳化について・佐々木林治郎，小山進），油脂化學協會誌， Юси кагаку кёкайси J. Oil Chemists' Soc. Japan, 1954, **3**, № 1, 12—16 (япон.)

**36174. Эмульгирование сливочного жира. Сасаки, Кояма** (バタ脂肪の乳化について・佐々木林 治，小山進），油脂化學協會誌， Юси кагаку кёкайси, J. Oil Chemist' Soc., Japan, 1954, **3**, № 1, 16—18 (япон.)

**36175. Новые углеводородные воска. Ивановский** (Neuere Kohlenwasserstoff-Wachse. Ivanovszky L.), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1954, **80**, № 21, 563—569 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

**36176. Разделение восков и их составных частей с помощью адсорбционной хроматографии. Шпенглер, Вёльнер** (Adsorptive Trennung von Wachsen und Wachskomponenten. Spengler G., Wöllner E.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1954, **56**, № 10, 775—784 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

**36177. Аналитическое исследование сырого горного воска: проба на отбелку для суждения о качестве горного воска в зависимости от условий экстракции бурого угля. Часть 2. Петер** (Beitrag zur analytischen Untersuchung von Rohmontanwachs: Bleichfähigkeitsprüfung zur Beurteilung der Montanwachs-Qualität in Abhängigkeit von den Extraktions-Bedingungen der Braunkohle, 2. Teil. Peter E.), Fette und Seifen, 1954, **56**, № 7, 471—475 (нем.)

При экстрагировании бурых углей в различных условиях и различными р-рителями получаются различные выходы неочищ. горного воска (В), причем качество обычно ухудшается с увеличением выхода. О качестве

В позволяет судить проба на отбелку или прямое определение чистого В. Выходы неочищ. В увеличиваются при применении р-рителя с высокой диэлектрич. постоянной, напр. смеси спирта с бензолом, что происходит в результате увеличения в экстракте содержания в-в сильно кислого характера, нерастворимых в парафине. В экстрактах, полученных при высокой т-ре под давлением, особенно высоко содержание нерастворимых в парафине деполимеризованных составных частей угля и соответственно низко содержание чистого В. Наивысшего качества (69,2% чистого В) неочищ. В получается при экстракции буфого угля бензином с т. кип. 90—105°. Часть 1 см. РЖХим, 1956, 59124.

А. Кузьмина

**36178. Термический анализ смесей, содержащих пчелиный воск. Уоллер, Сиберт, Крампер** (Thermal analysis of beeswax mixtures. Waller Mary Concetta, Sister, Seibert Mary Angelica, Sister, Kramper Mary Michaeline, Sister), Trans. Kentucky Acad. Sci., 1954, **14**, № 3—4, 97—102 (англ.)

**36179. Новые достижения в области средств ухода за полами. Розенберг** (Neue Entwicklung auf dem Gebiet der Fußbodenpflege. Rosenberg G. Frhr. von), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1950, **80**, № 14, 379—381; № 15, 401—403 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

**36180. Шлифование мыла. Цильске** (Das Schleifen von Natronseifen. Zilske Heinz), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1954, **80**, № 16, 411—414; № 17, 444—445 (нем.)

Обсуждается процесс шлифования натрового мыла как с точки зрения способов проведения самой технологии, действия электролитов, воды и т. д. на разных стадиях процесса, так и в зависимости от других условий аппаратурных и технич., напр. размера и формы котлов, давления пара, способа его подводки и т. п. Начало см. РЖХим, 1956, 70136. С. Энгель

**36181. Шлифование основы и ядрового мыла. Вебер** (Scheleifen der Grund- und Kernseifen. Weber K. L.), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1954, **80**, № 17, 446 (нем.)

**36182. Влияние щелочей (NaOH, KOH, $Na_2O$, $K_2O$) на продолжительность хранения твердых мыл. Тум** (De invloed van vrije alkali (NaOH, KOH, $Na_2O$, $K_2O$) op de houdbaarheid van de harde zepen. Tum Joh), Olien vetten en zeep, 1954, **38**, № 23, 345—346 (голл.)

**36183. Новые активные вещества и бактериологические испытания бактерицидных мыл. Цильске** (Neue Wirkstoffen und bakteriologische Teste bakterizider seifen. Zilske Heinz), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1954, **80**, № 18, 467—468; № 19, 491—494 (нем.)

Приведены результаты испытаний бактерицидного действия мыл с добавками различных патентованных бактерицидных средств. Утверждается, что продажные, так называемые медицинские мыла, содержащие березовый деготь, тимол, не обладают бактерицидным действием. Ф. Неволин

**36184. Медицинские мыла. Вабич** (Medicinski sapuni. Vabić Vladimir), Kemija u industriji, 1955, **4**, № 8, 157—160 (сербо-хорв.)

**36185. Аппаратура для производства мыла. Фок** (Nava pata v milarski industriji. Fock Miloš), Kemija u industriji, 1953, **2**, № 12, 377—379 (сербо-хорв.)

**36186. Детергенты и мыловаренная промышленность. Ачая, Салеторе** (Detergents and the soap industry. Achaya K. T., Saletore S. A.), Indian Soap J., 1956, **21**, № 7, 145—147 (англ.)

Указано на необходимость произ-ва детергентов в Индии. И. Вольфензон

**36187. Синтетические детергенты в Югославии. Янежич, Митич, Такич** (Naša domaća sintetska sredstva za pranje. Janežić Žitomir, Mitić Nada, Takić Katarina), Tekstil ind., 1955, **3**, № 3, 20—24 (сербо-хорв.; рез. англ., франц., нем.)

Описаны различные синтетич. вспомогательные в-ва, детергенты (игепон, ивопон, сапован), метод приготовления ивопона, охарактеризованы его свойства. О. С.

**36188. О некоторых современных моющих средствах. Вабич** (O nekim savremenim sredstvima za pranje. Vabić Vladimir), Kemija u industriji, 1954, **3**, № 9, 269—274 (сербо-хорв.)

**36189. Стабилизация моющих порошков. Маннек** (Waschpulver-Stabilisierung. Manneck H.), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1956, **82**, № 12, 327—328 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Стабилизаторы (С) изготовляются для сухих препаратов на базе солей аминокарбоновых к-т (трилон BW) и продуктов окисления белковых в-в и кальциевых и магниевых солей, получаемых из белков и продуктов их расщепления. Изготовляются также С на основе белковых конденсатов жирных и сульфоновой к-т (ламепон, арлипон). Кроме того С являются: 8-оксихинолин, алкилцеллюлоза, сульфат алюминия, станнат натрия, силикаты, карбонаты, фосфаты и станнаты магния и соответствующие соединения бария, кальция, алюминия, цинка и олова. При исследовании влияния С на моющее действие и прочность тканей найдено, что новые скоростные моющие средства со С по сравнению с прежними, содержащими незначительное кол-во фосфатов, обладают более высокими качествами. Установлено также, что моющие препараты содержащие перборат, с большим кол-вом триполифосфата натрия, требуют повышенного кол-ва С по сравнению с препаратами, содержащими главным образом пирофосфат натрия. Эффект стабилизирующего действия не зависит от порядка ввода С и компонентов препарата.

Г. Шураев

**36190. Производство алкиларилсульфонатов. Маннек** (Die Herstellung von Alkylarylsulfonaten. Manneck Herb). Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1954, **80**, № 18, 469—470 (нем.)

Обзор произ-ва алкиларилсульфонатов в Германии и в США. Для предупреждения образования неприятного запаха при хранении моющих средств с алкиларилсульфонатом к их р-рам прибавляют фенольные соединения (0,03—0,4%, считая на активное моющее в-во). Аналогичное стабилизирующее действие проявляют дифениламин, бензидин, мочевина, тиомочевина, дифенилтиомочевина, аспаргиновая и гликолевая к-ты. Начало см. РЖХим, 1956, 17862. С. Энгель

**36191. Стиральные порошки, изготовляемые частично на синтетическом сырье. Галинский** (Proszki do prania na bazie srodkow syntetycznych. Galinski K.), Przem. rolny i spozywczy, 1954, **8**, № 3, 109—110 (польск.)

**36192. Динамический метод испытания пенообразующей способности моющих составов для рук. Уикс, Гаррис, Браун** (A Dynamic foam test for evaluation of Hand Dishwashing compositions. Weeks Lloyd E., Harris Jay C., Brown Earl L.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1954, **31**, № 6, 254—257 (англ.)

**36193. Химия и техника мытья. II. Методы определения объема пены. III. Аппараты для испытания потребительской ценности моющих средств. IV. Определение способности предохранять ткань от повторного отложения загрязнений. Маннек** (Waschchemie und Technik. II. Die Schaumbestimmungsmethoden. III. Apparate zur Prüfung des Gebrauchswertes von Waschmitteln. IV. Die Ermittlung des Schmutztragevermögens. Manneck H.), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1954, **80**, № 22, 583—584; № 23, 611—612; 1955, **81**, № 10, 275—279; № 11, 321—323; № 22, 627—629 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Обзор. Начало см. РЖХим, 1955, 36274.

**36194. Применение влаги для улучшения суспензии. Албинсон** (Using moisture to improve suspension. Albinson Ernest), Power Laundry, 1954, 90, № 2, 54—56 (англ.)

Обсуждается процесс чистки р-рителями в комбинации с другими в-вами. Рассматривается применение воды, мыла, моющих средств для лучшего суспендирования грязи, предупреждения ее вторичного отложения, борьбы с явлением серого оттенка и достижения лучших результатов. Начало см. РЖХим, 1955, 17724. С. Энгель

**36195. Изучение таллового масла. III. Бактерицидная активность озонидов полиэтенокситаллата. Определение активного начала. Ферлин, Баллун, Карабинос. IV. Синтез и сравнительная моющая способность наполненных полиэтиленовых эфиров фитостерина. Карабинос, Баллун. V. Оценка моющей способности некоторых неионизированных производных. Капелла, Бартелс, Баллун, Карабинос** (Tall oil studies. III. Bactericidal activity of polyethenoxy tallate ozonides. Identification of the active principle. Ferlin H. J., Ballun A. T., Karabinos J. V. IV. Synthesis and comparative detergency of built polyethenoxy sitosterols. Karabinos J. V., Ballun A. T. V. Detergency evaluation of some nonionic derivatives. Kappella G. E., Bartels G. E., Ballun A. T., Karabinos J. V.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1954, 31, № 3, 103—104; № 4, 136; № 9, 392—393 (англ.)

*III*. Соединения, полученные при полном озонировании продуктов конденсации таллового масла с окисью этилена, обладают бактерицидным действием; по мере увеличения содержания в масле жирных к-т активность продукта возрастает. Предполагается, что бактерицидные свойства вызываются пеларгоновой к-той [$CH_3-(CH_2)_7-COOH$], выделенной при разложении озонида продукта конденсации олеиновой к-ты с окисью этилена, перекисью водорода в уксуснокислом р-ре. На примере культуры *Staphylococcus Aureus* определялась активность пеларгоновой к-ты при разных pH испытуемого р-ра; при pH 3 «фенольный» коэфф. к-ты равен 96. Н. Рудакова

*IV*. Исследование моющей способности (МС) продукта конденсации стерина (т. пл. 131—133°) с окисью этилена в присутствии едкого кали (0,5 *г* на 100 *г* стерина) при 170—190° показали, что МС повышается с увеличением числа присоединенных молекул окиси этилена и имеет оптимум при отношении кол-ва молекул окиси этилена равном $^2/_3$ к числу атомов C в стериновой части молекулы. Синтезированные продукты уступают по МС аналогичным производным жирных к-т или таллового масла. Ф. Неволин

*V*. Оптимальная МС продуктов конденсации таллового масла с окисью этилена достигается при соотношении 13 молей окиси этилена на 1 моль таллового масла. В такой молекуле имеется радикал гидрофобного характера из смоляных и жирных к-т с ненасыщ. связями; а полиэтеноксирадикал с гидроксильной группой в конце цепи обладает гидрофильным характером. Замещение может иметь место и в той и в другой функциональной группе, но введение заместителей в большинстве случаев снижает МС продукта. Были получены производные и определена их МС. При сравнении с МС полиэтенокситаллата с 13 молями окиси этилена, принятой за 100, оказалось, что МС хлоропроизводного соответствует 100—104, бромопроизводного 98—103, озонида 74—90, окси-формоксипроизводного 95—110, оксиацетоксипроизводного 91—104, аддукта малеинового ангидрида 85—100, фенилуретана 95—106, нафтилуретана 76—107, бензоата 91—99, 3,5-динитробензоата 98—112. Особенно сильно снижается МС у тех продуктов, где замещение прошло в обоих концах молекулы: МС сульфоната натрия — 64—97, а избыточно хлорированного производного 57—76. Увеличение цепи до 33, 43 и 57 этеноксигрупп не оказывает большого влияния на МС. Часть II см. РЖХим, 1956, 41620. В. Высотская

**36196. Сравнительные анализы полиоксиэтиленовых эфиров таллового масла. Баллун, Бартело, Карабинос** (Comparative analyses of polyethenoxytallates. Ballun A. T., Bartels G. E., Karabinos J. V.), Trans. Illinois State Sci., 1955, 47, 81—85 (нем.)

Для определения кол-ва присоединенных молекул окиси этилена используют три метода: а) определение коэфф. омыления, б) определение содержания углерода и водорода сжиганием навески и в) определение йодного числа. Приведены ф-лы для вычисления кол-ва присоединенной окиси этилена на основании полученных результатов по этим методам. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1955, 8628. Ф. Неволин

**36197. Очистка промышленного оборудования. Штадлингер** (Van einer Idee zur Tat. Ein Vierteljahrhundert in Dienste industrieller Reinigungs- und Desinfektionsmittel. Stadlinger H.), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1954, 80, № 15, 391—393 (нем.)

Описание способов очистки и обезжиривания машинных частей, моторов и металлич. изделий, бутылок [без щеток], баков [хранилищ] и наливного судна. Начало см. РЖХим, 1956, 31024. С. Энгель

**36198. Шампуни. Богман** (Shapoos. Boogman J.), Olien, vetten en zeep, 1954, 38, № 16, 234—237 (голл.)

**36199. Характеристика пригодности некоторых детергентов для мойки стекла в бактериологической лаборатории. Покорный, Пршивора** (Vhodnost některých detergentů k myti skla v bakteriologické laboratoři. Pokotný J., Přívora M.), Českosl. epidemiol., mikrobiol., imunol., 1956, 5, № 2, 87—89 (чеш.)

Описаны результаты проверки 14 детергентов с точки зрения их эффективности при мойке бактериологич. стекла. М. Юржица

**36200. Для «большой стирки». Шром, Граупнер** (Für die «große Wäsche». Schrom K., Graupner W.), Wiss. und Fortschr., 1956, 6, № 3, 77—79 (нем.)

Описаны принципы определения моющего действия, способности моющего в-ва удерживать в р-ре загрязнения, пенообразующей способности, прочности ткани и степени деполимеризации волокон. Г. Шураев

**36201. Электронно-микроскопическое исследование растворов оксиалкилполиэтилена и других моющих средств, высушенных сублимированием в замороженном состоянии. Керен, Рёш** (Elektronenmikroskopische Untersuchung gefriergetrockneter Lösungen von Alkylpolyäthylenoxyden und anderen Waschmitteln. Kehren M., Rösch M.), Melliand Textilber., 1956, 37, № 6, 680—685 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Приведены схемы строения различных мицелл колл. моющих р-ров, обсуждены особые условия исследования их при помощи электронного микроскопа. Указано на испарение р-рителя в высоком вакууме и невозможность исследования колл. систем, строение которых зависит от конц-ии. В отдельных случаях в зависимости от препаративной техники удается установить форму обломков первоначальной структуры частиц. Описаны результаты исследования с помощью электронного микроскопа мыл и моющих в-в. Описана техника подготовки объектов к исследованию с применением воздушной сушки, сушки сублимированием в замороженном состоянии и методика микроскопирования. Помещены эскизы аппаратуры для сушки сублимированием и нанесения на диафрагму объектива испытуемых р-ров с помощью распылителя. Г. Шураев

**36202. Полиэтиленгликолевые эфиры жирных кислот. Шнейдер** (Polyäthylenglykol-Fettsäureester.

Schneider R.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1956, 58, № 7, 549—553 (нем.)

Обзор по полиэтиленгликолевым эфирам жирных к-т. Получение, номенклатура, хим. и физ. свойства, фармакологич. действие; применение в различных отраслях пром-сти (пищевой, косметич., фармацевтич., кожевенной и др.) и методы анализа. Библ. 120 назв. С. Корэ

---

**36203 П. Экстракция растворителем и система для рекуперации** (Solvent extraction and removal system) [Blaw-Knox Co.]. Англ. пат. 737955, 5.10.55

Патентуется установка для экстракции масел из твердого сырья р-рителем. Под экстрактором (предпочтительнее горизонтальным ротационным с радиально расположенными ячейками) располагается аппарат в виде жаровни с грабельной мешалкой, в котором производится отгонка р-рителя из шрота, дезодорация и поджаривание шрота. Выходящая из жаровни смесь паров р-рителя и воды проходит через шротоловушку на конденсатор и далее на водоотделитель. Р-ритель возвращается в экстрактор в качестве свежего р-рителя. Мисцелла дистиллируется в оросительно-пленочном испарителе. Образующиеся при этом пары р-рителя через внутреннее пространство экстрактора попадают в жаровню и далее проходят путь в смеси с парами р-рителя, отгоняемыми из шрота. Приведена схема. В. Белобородов

**36204 П. Экстракция материалов, содержащих масло или жир** (Extracting materials containing oil or fat) [Wacker-Chemie G. m. b. H.]. Австрал. пат. 166307, 5.01.56

Патентуется метод экстракции жиров из содержащих воду материалов (напр., рыба), заключающийся в предварительной обработке их перегретым паром, последующей отгонке воды с парами тетрахлорэтилена) и одновременной экстракции жира тем же р-рителем. Мисцелла отделяется, а обезжиренный остаток обрабатывается парами р-рителя, остатки которого удаляются перегретым паром. И. Вольфензон

**36205 П. Обработка пальмового масла** (Treatment of palm oil) [Standard Oil Co.]. Англ. пат. 736134, 31.08.55

Пальмовое масло с уменьшенным содержанием каротина по сравнению с исходным маслом и, следовательно, менее окрашенное, получают посредством термодиффузии. С этой целью масло распределяют тонкой пленкой (0,25—3,8 *мм*) на поверхности теплопроводного инертного материала. В пленке масла поддерживается температурный градиент. Посредством термодиффузии светлоокрашенная фракция масла, бедная каротином, концентрируется у нагретой поверхности и выводится из пленки. Применение обезвоженного масла предпочтительно. В. Белобородов

**36206 П. Стабилизация органических веществ. Розенуолд** (Stabilization of organic compounds. Rosenwald Robert H.) [Universal Oil Products Co.]. Пат. США 2721804, 25.10.55

Метод стабилизации жировых материалов против прогоркания заключается в том, что к ним добавляют требующееся для стабилизации кол-во смеси, состоящей из 1—20 вес. ч. нордигидрогуаретовой к-ты и 1—20 вес. ч. 2,4,6-триалкилфенола. Н. Любошиц

**36207 П. Регенерация глицерина** (Recovery of glycerol) [Imperial Chemical Industries Ltd.]. Австрал. пат. 162080, 7.04.55

Патентуется процесс регенерации глицерина из жидкости, содержащей глицерин и большой процент твердых примесей. В верхнюю часть аппарата, работающего под давлением ниже атмосферного, подают упомянутую жидкость, стекающую вниз тонкой пленкой по нагретой поверхности, испарившийся глицерин собирают после конденсации, остаток выгружают горячим в жидком состоянии из нижней части аппарата. О. Сладкова

**36208 П. Способ получения воскообразных веществ изоозокерита и церезина. Бласс, Лауэ** (Verfahren zur Herstellung von wachsartigen Stoffen aus Ozokeriten und Ceresinen. Blass Karl, Laue Otto). Пат. ГДР 10625, 15.10.55

Способ получения воскообразных в-в из озокерита (I) и церезина (II) состоит в том, что I и II окисляют воздухом, содержащим окислы азота до достижения числа нейтр-ции (ЧН) 60—120, многократно промывают и затем перегоняют в высоком вакууме, в частности, и с применением острого пара. Дистиллат делят на первогон (до 25%) и главную часть (до 55% всего дистиллата), которая идет на выработку синтетич. воска, а остаток перерабатывается в смазочные материалы. Главный погон, соответственно его ЧН, этерифицируют высокомолекулярными спиртами, в частности, цетиловым спиртом в присутствии Zn-порошка, как катализатора, и в вакууме отгоняют с паром все летучие примеси, остаток обрабатывают водн. р-ром соды. Образовавшиеся за счет свободных жирных к-т Na-мыла отмывают горячей водой, реакционную массу сушат и затем обрабатывают отбельной землей. Полученный продукт предложено использовать в качестве заменителя пчелиного или карнаубского восков. В. Красева

**36209 П. Эмульсии для чистки и полировки железа, чугуна и стали, содержащие жирорастворяющие вещества и большое количество полирующего материала** (Fettlösende Stoffe und größere Mengen Polierstoffe enthaltendes saures emulsionsartiges Mittel zum Reinigen und Polieren von Eisen, Gußeisen und Stahl) [Rheinische Schmiergel-Werke Beuel-Bonn G. m. b. H.]. Австр. пат. 179725, 25.09.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 20, 4731 (нем.)]

Эмульсии включают указанные в-ва и в качестве эмульгатора содержат алкилбензолсульфонаты, акильная группа которых имеет 12—18 атомов С, напр. додецилбензолсульфонат. Напр., можно применять состав, содержащий (в вес. ч.) эталонного бензина или керосина 30, додецилбензолсульфоната 1, фосфорной к-ты 5, полирующего материала 34. В. Красева

**36210 П. Способ получения солей из соединений многовалентных металлов и соединений, содержащих карбоксильные группы. Шмидт** (Verfahren zur Herstellung von Salzen aus Verbindungen mehrwertiger Metalle und carboxylgruppenhaltigen Verbindungen. Schmidt Fritz) [Farbenfabriken Bayer]. Пат. ФРГ 880292, 22.06.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 49, 11297 (нем.)]

Металлы в форме алкоголятов взаимодействуют с соединениями, содержащими COOH-группы. На образующиеся соли, содержащие некоторое кол-во алкоголятов действуют водой или спиртами. Напр. 8,6 *г* $(CH_3O)_2Mg$ перемешивают при 140° с 56,8 *г* стеариновой к-ты, отгоняют $CH_3OH$ в вакууме и получают 58 *г* Mg-дистеарата, растворимого в бензине, бензоле, $CCl_4$ и горячем спирте. Получаемые аналогичным путем триоксититанмоностеарат, диоксититандистеарат, монооксититантристеарат, титандистеарилатдистеарат и др. служат для получения мазей, смягчителей, диспергаторов, смазок, сгустителей для смазочных жиров, основы пудры, пленкообразователей, гелеобразователей, антикоррозионных средств, а также для водонепроницаемых пропиток. А. Моцарева

---

**См. также:** Жиры: питательная ценность 11478Бх. Воски 10968Бх. Мыла: воскообразная фаза в мыльных системах 34118. Отдушка для мыл 35778, 35779. Поверхностно-активные в-ва 34123. Парфюмерия 35777

## УГЛЕВОДЫ И ИХ ПЕРЕРАБОТКА

Редактор *М. С. Гарденин*

**36211. О контроле щелочности сока II сатурации. Горбань Д. В.,** Сахарная пром-сть, 1956, № 9, 58

При переработке порченой, лежалой свеклы наблюдается кислая р-ция утфеля 2-го продукта в мешалках-кристаллизаторах и связанное с этим пенение утфеля; рекомендуется в таких случаях щелочность сока 2-ой сатурации держать на 0,005—0,008% CoO выше, чем оптимальная щелочность, устанавливаемая с помощью $CaCl_2$. Г. Бенин

**36212. Переработка второго продукта на сахарном заводе «Цукарик». Гураль** (Kontrola ada na zadnjem produktu u Fabrici šecera na Čukarici u kampanji 1954/55. Guralj Emil), Tehnika, 1955, **10**, № 10, 1469—1472 (сербо-хорв., рез. нем.)

Приведены результаты анализов и контроля на станции переработки вторых продуктов на сахарном з-де после ее реконструкции в 1954 г. Показано, что получен значительный эффект как по уменьшению общих потерь сахара — 18,7% против 25,2% по весу сахара в свекле, так, особенно, потерь сахара в мелассе — 12% против 15,6%. Кол-во мелассы снизилось с 4,96% до 3,35% по весу свеклы. Г. Таращанский

**36213. Изучение нейтрализации растворов сахарата кальция $CO_2$ в присутствии или отсутствие соды или ацетата кальция. Дюбур, Леметр, Девиллер** (Etude de la neutralisation par le $CO_2$ de solutions de sucrate de calcium en présence ou en absence de soude ou d'acétate de calcium (Problème de la 2-me carbonatation en sucrerie). Effet tampon exercé par les polyols réducteurs ou non. Dubourg J., Lemaitre A., Devillers P.), Chimie et industrie, 1956, **76**, № 1, 81—84 (франц.; рез. англ., исп.)

Показано: 1. При нейтр-ции сахарата кальция с помощью $CO_2$ сахароза ведет себя как слабая к-та; из кривой pH/$Ca^{2+}$ ясна точная регулировка pH для получения минимума диссоциированного $Ca^{2+}$. Ион $CO_3$ в карбонате кальция действует как и сахароза в р-ре. 2. Присутствие соды способствует осаждению диссоциированного $Ca^{2+}$ частично в форме $CO_3Ca$, растворенный при сахарозе, частично в форме кальциевой соли как ацетат. Минимум диссоциированного $Ca^{2+}$ и в этом случае не допускает точной проверки pH. 3. Такая соль Ca, как ацетатная, не осаждаема в условиях второй сатурации, если она не сопровождается $CO_3Na_2$ в избытке, действующем стехиометрически с двойным разложением. 4. Производственный сок ведет себя как р-р сахарата кальция, таким образом, что минимум соли извести требует точной регулировки pH или щелочности. 5. Соответствующее добавление NaOH позволяет определять зону pH, согласовывая его с минимумом извести. Однако это может быть использовано только в объеме, позволяющем избежать накопления кальциевых солей в выпарных аппаратах и то, поскольку не употребляется удаление кальция из сока очисткой с помощью катионового обмена. Г. Т.

**36214. Определение содержания сахарозы в свекле методом тройной поляризации с двумя ферментами. Бенин Г. С., Курбатова В. С., Иванова Л. К.,** Сахарная пром-сть, 1956, № 9, 63—66

Разработана методика определения содержания сахарозы в свекле методом тройной поляризации с двумя ферментами. Описывается метод получения препаратов инвертазы и определение активности ферментов верхового и низового брожения, а также последовательный ход определения дигестии свеклы и приготовления реактивов и р-ров для инвертазного метода. Содержание сахарозы ($S$) рассчитывается по ф-ле $S = 100(P - 2{,}202\ B + 1{,}202\ H)/[132{,}1 - 0{,}0833\ (13 - g)]$, где $P$ — прямая поляризация дигерата, $B$ — инверсионная поляризация дигерата с ферментом верхового брожения $H$ — инверсионная поляризация дигерата с ферментом низового брожения и $g$ — содержание сухих в-в в инверсионных р-рах в процентах. Г. Бенин

**36215. О влиянии аминокислот на определение сахара. Хадорн, Бифер** (Über den Einfluss von Aminosäuren auf die Zuckerbestimmung. Speziell nach der Methode von Potterat und Eschmann sowie nach Hadorn und von Fellenberg. Hadorn H., Biefer K. W.), Mitt. Gebiete Lebensmitteluntersuch und Hyg., 1956, **47**, № 1, 4—15 (нем.; рез. англ., франц.)

Исследовано влияние некоторых аминокислот и растворимого казеина на комплексометрич. определение сахара по методам Поттерат — Эшман и Хадорн — Фелленберг. Аминокислоты сильно мешают определению сахара. В присутствии, напр., гистидина или аргинина, закись меди выпадает не в хорошо выкристаллизовавшейся форме, а в виде более или менее коллоидального осадка, который при методе Поттерат — Эшман проходит через фильтр. При методе Хадорн — Фелленберг этот осадок плохо центрифугируется и по обоим методам возникают потери. Растворимый белок также сильно мешает определению сахара. Путем обычного осветления жидкостью Карреза и натронной щелочью эти мешающие в-ва отчасти могут быть осаждены. Если конц-ия аминокислот в исходном р-ре невелика, можно осветлением добиться приемлемых результатов. Приведены три таблицы анализов, показывающие влияние на результаты определения сахара, а также лактозы различных аминокислот в разных конц-иях. Г. Таращанский

**36216. Определение кальциевых солей в сахарных соках комплексометрическим способом. Загродский С., Заорская Е.,** Сахарная пром-сть, 1956, № 9, 61—62

При определении кальциевых солей в сахарных соках комплексометрич. методом рекомендуется определенный р-р трилона Б (5 *мл*, 1/140 н.) и индикатора (1 *мл* хромогенчерной специальной ET-00) в р-ре буфера титровать испытываемым соком, применяя при этом измерительную пипетку на 10 *мл*. Составлена таблица для нахождения содержания Ca-солей в зависимости от кол-ва сока, пошедшего на титрование 5 *мл* трилона Б и содержания сухих в-в в соке. Г. Б.

**36217. Обсуждение новых условий на поставку сахара-сырца. Мьюр** (Refiners debate new definitions. Muir Alexander C.), Sugar, 1956, **51**, № 9, 41—42 (англ.)

В связи с улучшением качества сахара-сырца (поляризация достигает 99°) приводятся соображения представителей ряда промышленных фирм (США), потребляющих сахар-сырец, о необходимых изменениях (поляризация, цена) в условиях поставки на этот сахар, зафиксированных в «сахарном акте» (соглашении). Г. Бенин

**36218. Производственная характеристика недавно выведенных трех сортов сахарного тростника. Гильбо, Колл, Мартин** (Processing characteristics of three recently released sugarcanes. Guilbeai W. F., Coll F. E., Martin L. F.), Sugar J., 1956, **19**, № 2, 37—40 (англ.)

**36219. Исследование уменьшения содержания сахара в тростнике в северном Квинсленде (Австралии). Бьюзакотт** (The low sugar content of cane. Results of investigations in North Queensland. Buzacott J. H.), J. Afric. Sugar J., 1956, **40**, № 9, 703, 705, 707 (англ.)

Рассматриваются причины (почвенно-климатические и агротехнические), в результате которых содержание сахара в тростнике в последние два года снизилось до 11,28—13,37%. Г. Бенин

**36220. Анализ сахарного тростника. Але** (Analyse de la canne. Halais Pierre), Rev. agric. et sucr. Ile Maurice, 1956, **35**, № 2, 87—89 (франц.)

Испытаны новые методы анализов сахарного тростника, заключающиеся главным образом в отборе образцов и спец. подготовке проб. Стебли тростника отбирают по величине и степени созревания и сортируют на 6 групп (по 5 стеблей), рубят на кусочки размером по 2—3 *см* и тщательно перемешивают; затем на дефибраторе Ваддель производят разделение волокон (без потери сока), последние тонко измельчают, с добавлением 3 частей воды, на приборе «Варинг Блендор» с получением жидкой кашицы. В отфильтрованной от нее жидкости быстро определяют на рефрактометре брикс и на поляриметре — сахар. Остаток кашицы после высушивания дает содержание в тростнике деревянистой массы. Г. Таращанский

**36221. Новый тростниковосахарный завод Эль-Пальмар в Венесуэле. Келлер** (Central El Palmar-Venezuela's latest. Keller Arthur G.), Sugar J., 1956, **19**, № 2, 18—20, 22, 26, 28, 30 (англ.)

В 1956 г. вступил в эксплуатацию новый тростниково-сахарный з-д, спроектированный на суточную переработку 3600 *т* тростника и выпуск 400 *т* рафинированного сахара; предусмотрена также возможность расширения з-да для переработки 7000 *т* тростника в сутки. Даны характеристика оборудования, схема работы (обычная) на з-де и описание всего предприятия и подсобных сооружений. Г. Бенин

**36222. Неучтенные потери сахара на тростниковосахарных заводах: причины, определение и предупреждение их. Гильбо, Мартин** (Undetermined sugar losses in sugarcane factories: causes, detection and prevention. Guilbeau W. F., Martin L. F.), Sugar J., 1956, **19**, № 5, 36—38 (англ.)

В связи с увеличением неучтенных потерь сахара на тростниковосахарных з-дах в штате Луизианна (США) даются, на основе литературных данных, рекомендации по борьбе с потерями сахара в сточных водах, конденсатах, барометрич. воде и от микробиологич. процессов. В частности, для предупреждения уноса капелек сока с парами выпарной станции оправдали себя ловушки, расположенные в верхней части выпарных аппаратов, в виде пакетов из стальной сетки толщиной 150 *мм*. Дается описание прибора для непрерывного отбора проб сточной воды (колесо с карманчиком) и устройства для собирания пробы конденсата сокового пара и пара вакуум-аппаратов. Содержание з-да в должной чистоте сокращает микробиологич. процессы. Г. Бенин

**36223. * Временное хранение сахара-сырца в штабелях. Раш** (Emergency storage of bagged raw sugar in the open. Rush G.), Austral Sugar. J., 1956, **48**, № 1, 33, 35, 37 (англ.)

Для хранения сахара-сырца в мешках проведены опыты по выбору простой и дешевой конструкции временных хранилищ для этой цели. Вблизи Сиднея (Австралия) были построены три типа хранилищ вместимостью по 1500 *т* каждый: 1) штабели из мешков с сахаром в процессе укладки закрывались листами из оцинкованного гофрированного железа; 2) каркас временного склада из деревянных стоек был покрыт гофрированным железом; 3) этот тип хранилища отличался от 1-го варианта тем, что штабели закрывались проволочной сеткой, заполненной поливинилхлоридом. В качестве основания для пола был применен слой шлака, толщиной 0,6 *м*, поверхность которого покрывалась песком с битуминозным материалом сверху, пиломатериалом с толевой защитой или картонными листами, частично покрытыми бумагой, пропитанной битумом. Во время хранения велись наблюдения хим. и микробиологич. характера за состоянием сахара и т-рой внутри штабелей и наружного воздуха. Для контроля сахар одновременно хранился в обычном, типовом складе. В период укладки штабелей, хранения сахара и разборки штабелей, продолжавшейся 10,7 месяца, средняя т-ра воздуха была 18,3°, при максимуме в январе 1955 г. 24,0° и минимуме в июле 9,4°; в течение 102 дней (суммарно) выпадали осадки и 102 дня были влажными. Хим. и микробиологич. исследования показали, что сахар в испытываемых устройствах хранился не хуже, чем в типовом складе, хотя последний был расположен в неудачном месте и результаты хранения в нем сахара оказались непоказательными. Опыты и экономич. расчеты показали, что склад с каркасом из деревянных стоек со стенками и крышей из гофрированного железа является лучшим типом для временного хранения сахара, так как укладка и разборка штабелей может производиться во влажную погоду и первоначальная стоимость строительства распределяется на несколько лет, в течение которых производится эксплуатация склада. Г. Бенин

**36224. Влияние центробежных насосов на фильтрационные свойства сока I сатурации и сгущенной суспензии из отстойников. Карташов А. К., Головняк Ю. Д., Жижина Р. Г., Максимова Н. А.,** Сахарная пром-сть, 1956, № 9, 9—14

Проведенные опыты подтвердили непригодность применения, взамен мембранных или поршневых насосов, центробежных насосов для подачи сгущенной суспензии из отстойников на вакуум-фильтры. Г. Бенин

**36225. Накипеобразование в соковых испарителях и удаление накипи при помощи версена (комплексона). Дейвис** (Some observations on evaporator juice side scaling, its removal and the use of versene. Davies J. G.), J. A. S. T. Journal, 1954, **17**, 46—49, discuss. 49—50 (англ.)

Описан опыт эксплуатации 4-ступенчатого сокового испарителя. Отложение накипи (Н) усиливается от 1-й к 4-й ступени. Примерный состав Н 4-й ступени (в %): влажность 5,3, п. п. п. 32,4, $SiO_2$ 22,8, $CO_2$ 7,0, $Fe_2O_3 + Al_2O_3$ 9,5, CaO 28,5 (в течение сезона сахароварения указанные соотношения незначительно меняются). Кол-во Н $\sim$0,36 *кг/м²*: Удаление Н успешно проводилось кипячением в течение 2 час. с р-ром версена. При обработке 2%-ным р-ром версена за 2,5 часа удалялось 57%, за 4,5 часа 61% Н. Поэтому исходная конц-ия р-ра версена должна быть $\geqslant$ 4,3—5%. О. Мартынова

**36226. Пароструйные компрессоры на чехословацких сахарных заводах. Филипчак, Муха, Сазавский, Свобода** (Paroproudová komprese v Československých cukrovarech. Filipczak I., Mucha F., Sázavsky V., Svoboda E.), Listy cukrovarn., 1956, **72**, № 10, Příloha № 2, 1—13 (чешск.; рез. русск., нем.)

**36227. О температуре клейстеризации различных видов крахмала. Сообщение 1: Определения, методы исследования и возможности влияния общих физических и химических факторов. Кемпф** (Über die Verkleisterungstemperatur verschiedener Stärkearten. I. Mitt.: Definitionen, Bestimmungsmethoden und Möglichkeiten einer allgemeinen, physikalischen sowie chemischen Beeinflussung. Kempf W.), Brot. und Gebäck, 1956, **10**, № 11, 233—238 (нем.)

В обзоре литературы рассмотрены: 1) определения понятия т-ры клейстеризации (ТК) крахмала; 2) методы определения ТК (микроскопические, вискозиметрические, оптические, по воздухопроницаемости, вискографом Брабендера); 3) изменение ТК в зависимости от вида, сорта и конц-ии крахмала, физ. и хим. воздействий. Библ. 25 назв. А. Емельянов

**36228. Новый завод для производства патоки.**— (A new plant for the production of liquid glucose.—), Food, 1956, **24**, № 209, 400—405 (англ.)

Паточный з-д Albion Sugar Co. (Лондон), перерабатывающий 80—90 *т* кукурузы в сутки, имеет цеха сырого крахмала и патоки, из которых первый реконструирован. Очистка и замочка кукурузы, дробление ее и получение мельничного крахмального молока совершается по обычно принятой схеме. Новыми являются станции разделения крахмала и уплотнения глютена, на которых, вместо желобов и глютеновых отстойников, применены сепараторы и сгустители Лаваля. Мельничное молоко плотностью 7—8° Bé, содержащее ~10% белка, поступает на первую ступень разделения на сепаратор типа Tx, на которой выделенный крахмал уплотняется до 16° Bé и очищается до содержания белка в 1,5%. Это молоко на 2-й и 3-й ступенях (сепараторы TX) еще раз очищается, промывается и уплотняется, в результате чего получается крахмальное молоко с содержанием 0,3% белка плотностью 20° Bé, идущее в паточный цех. Глютеновая фракция с 1-й ступени сепаратора TX проходит последовательно через 2 уплотнителя типа QX, после которых глютен содержит уже 70% белка и уплотняется примерно в 10 раз. Приведена схема технологич. процесса обработки крахмального молока на сепараторах; выход крахмала из кукурузы по сравнению со старым желобным методом увеличился на 3—4%. Для установки сепараторов потребовалось всего 5% площади, ранее находившейся под желобами и глютеновыми отстойниками. Н. Баканов

---

**36229 П. Процессы для регенерации обесцвечивающих смол. Кантебен** (Processes for regenerating decolourizing resins. Kantebeen L. J.) [N. V. Central e Suiker Maatschappij.]. Англ. пат. 729522, 4.05.55

Патентуется метод доведения слоя синтетич. обесцвечивающей смолы до необходимого pH после ее щел. регенерации, который заключается в обработке этой смолы р-ром аммонийной соли, имеющей слабокислую р-цию, а затем водой. Пример. Фильтр, содержащий 3200 *л* смолы, был регенерирован при помощи 4800 *л* 5%-ного р-ра $Na_2CO_3$, затем промыт 13 000 *л* воды, в результате чего pH достиг 11—12. Затем смола обработана 300 *л* 5% р-ра $NH_4Cl$ и pH жидкости с фильтра снизился до 6. Наконец, фильтр промывался 5000 *л* воды. Сахарный сироп 58° Брикса, имеющий pH 7, был направлен на обработанный вышеуказанным способом фильтр. Обесцвечивание сиропа достигло 97% и его pH был 7,2. Оптимальная конц-ия применяемого при регенерации р-ра аммонийной соли 5—10%, но может быть и в 20%. Вместо $NH_4Cl$ можно применять и р-р $(NH_4)_2SO_4$. Н. Баканов.

**36230 П. Метод получения механическим способом набухающего на холоде, неклейстеризующегося крахмала. Вайхингер** (Verfahren zur Herstellung von mechanisch behandelter kaltquellbarer, unverkleisterter Stärke. Vaihinger Karl). Пат. ФРГ 837980, 9.02.56

Чистый крахмал или муку всякого рода обрабатывают на вальцах (с обычными или мелкими рифлями и на гладких) до тех пор, пока крахмальные зерна не будут изолированы и разрушены. Между отдельными операциями размола разделение продукта по размеру зерен не производится. Метод пригоден для повышения и исправления пекарских свойств муки разрушением любым способом только части ее крахмальных зерен до степени, соответствующей жалаемому качеству. Возможно также тщательно размолоть некоторую часть муки, после чего смешать ее с необработанной мукой в таком соотношении, чтобы получить смесь с желаемыми пекарскими свойствами. Указанные результаты могут быть получены и при однократном пропуске крахмала через сильно прижатые друг к другу вальцы, что лишь частично освобождает крахмальные зерна. Н. Баканов

**36231 П. Процесс получения набухающих, растворимых в холодной воде крахмалопродуктов и получаемые продукты. Керр** (Process for the production of cold water dispersible starch products and the products thereof. Kerr Ralph W.) [Corn Products Refining Co.]. Пат. США 2732309, 24.01.56

Процесс состоит из нескольких стадий обработки крахмала (К): а) в деградации К до получения степени текучести его клейстера ~ 40—90 ед., б) в этерификации К низкой окисью алкилина в контакте с катализатором, с доведением степени этерификации до предела от 0,02 до 0,1 и в) в полной клейстеризации полученного продукта с добавлением от 3 до 7% борной к-ты по весу К и последующим быстром высушивании на вальцовой сушилке. Остающиеся реагенты и образовавшиеся продукты после этерификации удаляются. Расщепление К (а) может быть проведено кислотным, ферментативным и окислительным методами. Этерифицирующими агентами при процессе (б) берутся окиси этилена и пропилена. Указанные продукты могут быть получены и при иной последовательности технологич. процесса и с другими реагентами. Возможно в первой стадии проведение процесса этерификации указанными окисями и последующее добавление в суспензию 3—7% борной к-ты с доведением pH примерно до 7, при помощи 0,1% $CaCl_2$ и α-амилазы в кол-ве 0,3—0,7%. После клейстеризации продукта (до степени вязкости клейстера порядка 0,3—0,6 ед.) его быстро высушивают на вальцовой сушилке. Первая стадия обработки возможна с помощью гипохлорита Na с доведением вязкости до 0,6 ед., после чего должны следовать этерификация, смешение с 5% борной к-ты, клейстеризация и высушивание. Пример. Кукурузный К в виде водн. суспензии плотностью ~ 40° Брикса обрабатывает $H_2SO_4$ при 56° до тех пор, пока проба, после нейтр-ции ее $Na_2CO_3$ до pH 5,0, фильтрации и промывания, не даст продукта с текучестью 75 и внутренней вязкостью 0,5. Тогда смесь нейтрализуют, промывают и разбавляют вновь водой из расчета 230 *мл* на 162 *г* абс. сухого исходного К. Далее в эту суспензию при перемешивании добавляют на 162 *г* К ~10 NaCl и ~2 *г* NaOH, после чего смесь помещают в реактор, где при 56° добавляют 4,4 *г* окиэтилена. По прошествии 6 час. pH смеси доводят до 6,5 при помощи HCl, после чего суспензию фильтруют и промывают. Процесс этерификации К должен быть проведен до степени замещения 0,073 гидроксильных групп на каждую частицу глюкозы в молекуле К. В водн. суспензию такого модифицированного К прибавляют в виде р-ра 5% по весу его борной к-ты и смесь клейстеризуется при 92°. Полученную пасту подают на горячие вальцы для высушивания, вальцы имеют диам. 0,6 *м*, вращаются со скоростью 3,3 об/мин и обогреваются паром с давл. 7 *ати*. Сухие хлопья просеивают. Полученный продукт растворяется в холодной воде на 99,4% в течение 10 сек. Н. Баканов

**36232 П. Метод получения дериватов крахмала. Котлер, Шефлер** (Verfahren zur Herstellung von Stärkederivaten. Kottler August, Scheffler Heinz) (Dr. Karl Thomae G. m. b. H.). Пат. ФРГ 945924, 19.07.56

Формальдегидный крахмал подвергают дополнительной обработке при избытке щелочи галогенгидринами и вслед затем р-ром соли 2- или 3-валентного металла. Кол-во галогенгидрина при этом берется в размере 4—10 мол.%, а щелочи (при обработке металлич.

солью) 0,1—0,5 мол.% на единицу крахмала. При получении деривата его кипятят с водой до тех пор, пока не исчезнет между скрещенными призмами Николи наблюдаемое двойное лучепреломление частиц. После проведения всего процесса полученный дериват может быть дополнительно обработан формальдегидом. Из галогидринов могут применяться монохлоргидрин, β-хлорэтиловый алкоголь и эпихлоргидрин, дозировки которых и способы применения описаны в патенте. Для получения исходного продукта — соединения крахмала с формальдегидом — готовят суспензию из 1 *кг* обычного маисового крахмала в 2 *л* 70%-ного метилового алкоголя, которую смешивают с 600 *мл* 30%-ного формальдегида и 50 *мл* 10%-ного HCl. После 30-час. перемешивания при 40° получившийся продукт отфильтровывают, промывают водой и высушивают при умеренной т-ре. Выход его составляет 850—900 *г*. Пример для случая применения монохлоргидрина: 10,9 *г* NaOH растворяются в 500 *мл* 80%-ного алкоголя, куда затем добавляется 100 *г* исходного формальдегидного крахмала и 15 *г* монохлоргидрина. Смесь кипятится 7—10 час. с обратным холодильником при перемешивании. Затем прибавляют р-р 35,5 *г* $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ или 30 *г* $Al(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$. Получившийся продукт отфильтровывают, промывают водой и сушат при умеренной т-ре. Получают 100—105 *г* подвижного, пылевидного порошка, дающего при трении высокое скольжение. При длительном кипячении с водой этот порошок не образует клейстера. Н. Баканов

**См. также:** Крахмал: изменение цвета 11521Бх. Произ-во сахара: рост кристаллов сахарозы 33784; изменение цвета мезги сахарной свеклы 11518Бх. Коррозия выпарных аппаратов 36479

## БРОДИЛЬНАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

Редакторы *А. М. Емельянов, Г. А. Новоселова*

**36233. Мелассовая барда как сырье для выращивания дрожжей. Янсон, Бремер** (Melases škiedenis kā barotne raugu audzēšanai. Jansons N., Bremers G.), Latv. lauksaimniecibas akad. raksti, Тр. Латв. с.-х. акад., 1956, вып. 5, 411—418 (лат.; рез. русс.)

Исследования показали, что мелассовая барда Рижского спиртового з-да содержит достаточное кол-во питательных в-в для выращивания дрожжей; при использовании в качестве закваски пекарских дрожжей из одного $м^3$ барды получено 18 *кг* прессованных дрожжей, а при применении *Torulopsis utilis* — 22—35 *кг*. Г. Бенин

**36234. Применение фильтр-прессов при производстве дрожжей на спиртовых заводах. Монастерский** (Zastosowanie pras do produkcji drożdży w gorzelniach. Monasterski Witold), Techn. przem. spożywcz., 1956, 5, № 8, 270—272 (польск.)

Потери спирта при получении кормовых дрожжей на спиртовых з-дах значительно уменьшаются в случае применения фильтр-прессов, вместо многократной промывки на центрифугах. При этом полностью отделяется бражка и значительно растет содержание сухого в-ва, что увеличивает производительность сушилок на 110%. Приведена схема установки. Я. Штейнберг

**36235. Влияние содержания соли в питательной среде на размножение диких дрожжей. Пелц, Шимек** (Tápközeg sótartalmának hatása a vadélesztők szaporodására. Pelc Antal, Simek Ferenc), Élelm. ipar, 1955, 9, № 12, 374—377 (венг.; рез. русс., нем., англ.)

В связи с внедрением непрерывного способа произ-ва дрожжей изучено влияние состава среды на скорость размножения культурных и диких видов дрожжей. При заражении слегка загрязненной культурой среды, не содержащей спирта, дикие виды дрожжей размножаются быстрее, чем виды промышленного значения, и через 20—30 час. первые преобладают. При внесении в среду в-в, вызывающих повышение содержания соли и спирта, рост посторонних видов замедляется. В отсутствие спирта повышение содержания соли не оказывает влияния. Г. Юдкович

**36236. Усиление декстриназной активности спиртовых дрожжей. Тютенькова Н. Л.,** Тр. Ин-та микробиол. и вирусол. АН КазССР, 1956, **1**, 112—117

Дрожжи *Schizosaccharomyces pombe*, культивированные на автоклавированном обработанном спиртом картофеле или на водн. экстракте прорастающего ячменя в фазе наклева, заметно повысили свою спиртообразующую способность за счет более полного сбраживания декстринов. Полученные результаты свидетельствуют о вероятной способности дрожжей строить свою ферментную систему, заимствуя необходимые для этого ингридиенты из ферментов прорастающих растений. Г. Ошмян

**36237. Исследование коэффициента теплопередачи при охлаждении сладкого затора. Рабинович Б. Д.,** Тр. Киевск. фил. Всес. н.-и. ин-та спирт и ликеро-водоч. пром-сти, 1956, вып. 3, 45—48

В производственных условиях изучен процесс охлаждения заторов в теплообменнике, типа труба в трубе, с поверхностью охлаждения 40.3 $м^2$, составленного из 24 труб диам. 150 и 115 *мм*. При охлаждении пшеничного затора метод разваривания не оказывает влияния на коэфф. теплопередачи (К). При охлаждении картофельного затора К на 10—12% ниже при непрерывном методе разваривания, чем при периодическом. При охлаждении ржаного затора К на 27,5% ниже при непрерывном методе и с нагреванием до 140—141°, чем при периодич. варке при 150—155°. Г. Ошмян

**36238. О выходе спирта при дрожжевом брожении. III. Влияние условий брожения на баланс продуктов. Утенкова-Ранцан В. А.,** Микробиология, **23**, № 1, 1954, 64—71

В условиях гидролизного произ-ва быстрое сбраживание низких конц-ий сахара большим кол-вом дрожжей дает выхода спирта, не превышающие 82—88% от теоретич. Изучая сбраживание в синтетич. среде с питательными солями и автолизатом в спец. аппарате, получали баланс продуктов при сбраживании гидролизата и глюкозы. Сходимость баланса (±1%) показывает, что основные продукты учтены. Общая сумма побочных продуктов брожения составляла 11—12% от истраченных гексоз. Доказано, что при замедлении процесса брожения путем повышения конц-ии сахара и снижения кол-ва задаточных дрожжей резко повышается выход спирта за счет накапливающихся побочных продуктов брожения: глицерина, уксусной к-ты, избыточной $CO_2$ и частично янтарной к-ты. Часть II см. РЖХим, 1956, 52935. Б. Косенко

**36239. Использование мелассы для производства спирта. Джха, Сапра, Лал, Маджитхия** (Processing of molasses for ethanol fermentation. Jha B. K., Sapra P. N., Lal Banarsi, Majithia D. S.), Indian Sugar, 1956, 6, № 1, 88—91, 93—96 (англ.)

Обзор. Описан обычный способ произ-ва этилового спирта из мелассы тростниковосахарных з-дов и усовершенствования этого способа. Библ. 27 назв. Г. Бенин

**36240. Использование отходов переработки манны. Колла, Бордони** (Saggi sull'utillizzazione fer

mentativa dei melassi di manna. Colla C., Bordoni E.), Ann. microbiol., 1954, 6, № 1-2, 61—66 (итал.; рез. англ.)

Исследована возможность переработки отходов, получаемых при произ-ве маннита из манны — сока некоторых видов ясеня (Южная Италия, Сицилия). Отходы непригодны для произ-ва спирта и молочной к-ты, т. к. брожение идет очень медленно, среда неблагоприятна для развития *Thermobacterium cereale.* И. Бобрик

**36241. Исследования изменений бродильной способности и количества дрожжевых клеток при производстве сакэ из низкосортного и импортного рассыпчатого риса. 1, 2.** **Дои, Нэмото, Хигути, Вакабаяси, Haгaнумa, Цукуда** (事故米及び外碎米を原料とする清酒釀造に於ける酵母の消長並にその醱酵能就にいて. 第 1 報. 第 2 報. 土井新次, 根元 茂, 樋口良文. 若林富治, 長沼達夫, 佃多津夫), 醱酵工學雜誌 Хакко когаку дзасси, J. Ferment. Technol., 1953, **31,** № 5, 169—174; № 6, 217—221 (япон.; рез. англ.)

При работе на низкосортном рисе кол-во дрожжевых клеток (ДК) в дрожжевой культуре достигает 300—500 *млн/мл* через 10 дней после засева и остается стабильным в последующие дни. Относительное кол-во ДК, окрашиваемых метиленовой синью, составляет 1—3% в начальной стадии и достигает 8—15% в конечной стадии брожения. Бродильная способность дрожжей достигает максимума через 10 дней после засева, после чего она постепенно падает. При переработке импортного рассыпчатого риса кол-во ДК быстро возрастает, достигая 510—530 *млн/л.* Бродильная способность дрожжей достигает максимума через 2 дня после засева, затем она постепенно снижается с приближением к стадии созревания. Г. Ошмян

**36242. Сравнительное изучение распада азотистых веществ в процессе производства сакэ.** **Муpaкaми, Ватанабэ, Мураяма** (酒母を異にする清酒釀造に於ける窒素物の變化. 村上英也, 渡邊泰和, 村山祐一), 日本釀造協會雜誌, Нихон дзёдзо кёкай дзасси, J. Soc. Brew. Japan, 1954, **49,** № 9, 60—75 (япон.; рез. англ.)

Фракционированным определением азотистых в-в в ходе произ-ва сакэ методом Мирбека выявлено, что в условиях осахаривания при 55—58° получается большее кол-во 2-й фракции Мирбека, чем при осахаривании при 6—20°. Отмеченное совпадает с ранее сделанными наблюдениями, что причиной помутнения сакэ при нагреве является наличие в последнем 2-й фракции Мирбека. Остается пока невыясненным, является ли помутнение сакэ следствием термич. коагуляции фракции или результатом инактивации протеолитич. ферментов, действующих на данную фракцию азотистых в-в. Г. Ошмян

**36243. Из опыта заготовки и хранения льда. Телисов В. Н.,** Спирт. пром-сть, 1956, № 1, 30—31

Описаны способы заготовки и хранения льда для охлаждения в летние месяцы воды, потребляемой в спиртовых з-дах. Приведен примерный расчет необходимых запасов льда, расход которого для з-да мощностью 1000 *дкл* спирта составляет ~23—30 *т/сутки* в зависимости от т-ры воды и воздуха. А. Ровинский

**36244. Трихроматическое исследование обесцвечивающего действия активированного угля на молочную кислоту. Клейнер** (Trichromatické sledování odbarvovacího účinku karborafinu na kyselinu mléčnou. Kleiner Miloš), Průmysl potravin, 1956, **7,** № 9, 418—421 (чеш.; рез. русс., англ., нем.)

При помощи фотоколориметра с тремя цветными фильтрами исследовано изменение цвета 50, 40, 30, 20 и 15%-ного р-ров молочной к-ты при добавлении активированного угля в кол-ве 0,5—12% от веса 100%-ной молочной к-ты. К р-ру молочной к-ты при 50° добавляли активированный уголь, тщательно перемешивали каждые 5 мин., а через 30 мин. фильтровали. После охлаждения р-ры колориметрировали. Наибольшее обесцвечивание получено при низких конц-иях к-ты. Влияние т-ры и экспозиции незначительно. Приведены эффективность различных дозировок активированного угля для р-ров к-ты разной конц-ии. Б. Адамец

**36245. Рационализация в соложении и пивоварении.**— (Rationalisierung in Mälzerei und Brauerei.—), Brauerei, 1955, **9,** № 8/9, 29—31 (нем.)

Широко внедряется при ящичном соложении ячменя продувание увлажненного воздуха через рощу в виде тумана не снизу вверх, а сверху вниз. Этим достигается повторное использование охлажденного влажного воздуха, лучшее увлажнение зерна, упрощается обслуживание. Новые сушилки, работающие на горячей воде, очень экономичны и обеспечивают высокое качество солода. Использование воды в качестве теплоносителя позволяет регулировать т-ру до ± 1°; управление процессом сушки упрощается, ликвидируется опасность пригорания. Съем солода колеблется в пределах 250—275 *кг/м²*. Котлы для кипячения сусла с обычными паровыми рубашками полезно переделать с таким расчетом, чтобы они выдерживали повышенное давление пара, что достигается изготовлением сварного каркаса из труб для паровых рубашек. Приводится краткое сообщение об использовании фильтр-чанов фирмы Steinecker-Lenz с автоматич. ускорением фильтрации сусла. П. Б.

**36246. Оценка пивоваренных ячменей по анализу солода. Гёртнер** (Sörárpa minősítése malátavizsgálat alapján. Gärtner Károly), Élelm. ipar., 1956, **10,** № 7, 209—215 (венг.; рез. нем.)

Проведенными опытами соложения и сравнительным хим. анализом солода не установлено заметного различия в пивоваренных свойствах двух сортов ячменя в зависимости от района их произрастания. А. Емельянов

**36247. Вопросы сушки солода. Энгерт** (Moderne Darrprobleme. Engerth), Brauwelt, 1955, **B95,** № 79, 1342—1346 (нем.)

Обсуждены показатели работы современных сушилок. Широко распространенные 2- или 3-ярусные сушилки имеют хорошие показатели, но дороже простейших одноярусных, которые в последнее время получили большое распространение. Отмечается желательность замены каменного угля для отопления сушилок жидким топливом, более перспективным для внедрения автоматики по регулированию теплового режима сушилок. П. Буковский

**36248. О влиянии степени отсушки светлого солода на качество сусла. Кайзер, Хельд** (Die Untersuchung des Ausdarrungsgrades beim hellen Malz. Kaiser A., Held G.), Brauwelt, 1955, 895, № 73, 1211—1215 (нем.)

Приведены результаты исследований 16 образцов солода разной степени отсушки. Часть образцов бралась из одного и того же места решетки одноярусной сушилки, но с разных высот слоя. Данные анализа показали заметное различие качеств. показателей почти по всем пунктам, что обусловлено разными условиями сушки исследованных образцов. Отмечается отсутствие единой методики по определению влияния условий сушки на качество солода. Из объективных методов пивоваренного контроля более пригодным для этой цели является метод фракционированного определения белков по Лундину, а также показатели степени растворения солода по Гартонгу — Кречмеру. П. Буковский

**36249. О технологическом контроле производства солода. I. Соложение. Кайзер** (Erfahrungen aus mälzerei- und brautechnologischen Betriebskontrol-

len. I. Teil Mälzerei. Kaiser A.), Brauwelt, 1956, **B96**, № 60, 1020—1025 (нем.)

Сравнительная оценка качества солодов из австрийских и немецких ячменей урожаев 1952—1954 гг. Разбирается влияние степени замочки зерна и отдельных приемов соложения на растворение солода и его цвет. Показана прямая зависимость цвета солода от т-ры проращивания. Подробно рассмотрен процесс сушки, связь его со степенью распада белков и конечным качеством готового солода. Отмечается необходимость проведения отсушки в течение ≥4,5 час. Критически разобраны существующие методы оценки качества сушки солода. Предложено дополнение к методу Гартонга — Кречмера в части определения соотношений между растворимым (фракция А) и коагулируемым азотом сусла. П. Буковский

**36250. О значении аромата хмеля. Салач** (Von der Bedeutung des Hopfenaromas. Salač Václav), Mitt. Versuchsstat. Gärungsgew., 1956, **10**, № 9—10, 117—122 (нем.)

Рассмотрены результаты работ по определению состава и характеристика ароматич. в-в хмеля. Приводятся сравнительные данные о кол-ве и хим. константах (кислотное, эфирное, йодное и окисляемости числа) эфирного масла из образцов хмеля различного происхождения. Отмечается, что органолептич. оценка аромата хмеля улавливает более надежно оттенки запаха (напр., Заатцкого хмеля), чем существующие аналитич. методы. Одновременно указывается на большое значение аромата хмеля при его технологич. оценке. А. Емельянов

**36251. Использование горьких хмелевых смол деки для охмеления сусла. Диделинг** (Studie an Kräusenharz als Beitrag zum Hopfenbittergeschmack. Diedering Paul), Wiss. Beilaga «Brauerei», 1955, **8**, № 3, 31—35 (нем.)

Проведены производственные опыты по использованию горьких в-в деки и осадочных дрожжей на стенках бродильного чана для охмеления сусла. Кол-во заданного хмеля составляло 75—85% от нормы закладки и, соответственно, общее содержание горьких в-в сусла доводилось до такой же величины, как и при обычном охмелении за счет утилизации указанных отходов. Всего проведено 6 варок с различным кол-вом добавленных горьких в-в. Брожение происходило нормально. Готовое пиво имело более нежную вкусовую горечь, даже при большем содержании горьких в-в, чем у контрольных образцов. Физ.-хим. характеристика и колл. стабильность опытных образцов в среднем были лучшими в сравнении с контрольными. П. Буковский

**36252. Об использовании в пивоварении хмеля, поврежденного тлей. Котрла-Гапалова** (Chmel poškozený mšicemi, s hlediska pivovarského použití. Kotrlá-Hapalová Milena), Chmelařství, 1956, **29**, № 5, 72—74 (чеш.)

При анализе хмеля, поврежденного хмелевой тлей (*Phorodon humuli*), обнаружено заметное снижение содержания горьких в-в и незначительное уменьшение таннина. Это изменяет внутреннее соотношение отдельных составных частей экстракта и ведет к ухудшению качества пива. Повышением кол-ва хмеля удается улучшить качество пива, но при дальнейшем увеличении нарушается соотношение между содержанием горьких и дубильных в-в. Приводятся данные хим. анализов поврежденного хмеля и образцов пива, приготовленных с различным кол-вом последнего. Б. Адамец

**36253. Рациональное кипячение сусла с хмелем. Якоб** (Rationelle Hopfenkochung. Jakob Gottfr), Brauerec, 1956, **10**, № 8-9, 42—43 (нем.)

Критически рассмотрены различные способы кипячения. Отмечена эффективность кипячения под давл. 0,3 *ати* для лучшего выщелачивания хмеля, сокращения процесса и более полной коагуляции белков сусла. Для промывки хмелевой дробины рекомендуется использование последних промывных вод с предварительным их кипячением, увеличивающих в отдельных случаях выход экстракта до 1%. При изготовлении светлых сортов пива, повышенной плотности, следует применять вакуум-упаривание сусла при ≤40°; обычное кипячение заметно влияет на цвет сусла. Сопряжение в едином технологич. процессе кипячения сусла под давлением с упариванием промывных вод под вакуумом или с обычным кипячением в отдельном чане дает максим. извлечение экстракта и сокращение времени варки. П. Буковский

**36254. Влияние сульфитации на ценные вещества хмеля. Шустер, Штариц** (Der Einfluß des Schwefelns auf die Wertbestandteile des Hopfens. Schuster Karl, Staritz Hans), Brauwissenschaft, 1956, **9**, № 7, 182—186 (нем.)

Исследовались образцы сульфитированного хмеля в сравнении с несульфитированными той же партии. При наличии в сульфитированном хмеле 0,6% $SO_2$ (на сухое в-во) содержание α-к-ты изменилось незначительно против контрольного образца, йодное число снизилось с 171,1 до 157,0. Кол-во растворимых в горячей воде дубильных в-в за счет восстановления флобафенов увеличивалось на 0,2%. Выделенный гумулон после сульфитации имел коричнево-черную окраску, труднее кристаллизовался, т. пл. 56°, при хроматографировании на бумаге ясно разделялся на 3 части. Флуоресценция в УФ-свете также не совпала с несульфитированным образцом. Эти изменения гумулона не установлены при его выделении из сульфитированного хмеля вследствие защитного действия других составных частей хмеля. Действие $SO_2$ на чистый лупулон аналогично, но слабее. Сульфитация выделенных из хмеля эфирных масел привела к изменению их цвета от светло-желтого до красно-коричневого, к повышению эфирного числа с 242,5 до 273, заметному смягчению их резкого запаха. На закрытой дегустации отмечены более высокие органолептич. достоинства образцов пива, изготовленных с применением сульфитированного хмеля. П. Буковский

**36255. Содержание тяжелых металлов в хмеле в связи с вирусным заболеванием** (nettlehead). **Хадсон** (Heavy metal content of hop plants in relation to nettlehead. Hudson J. R.), J. Inst. Brew., 1956, **62**, № 5, 419—424 (англ.)

Проведено сравнительное исследование образцов почв, листьев и шишек хмеля, здоровых и зараженных вирусным заболеванием (nettlehead), по содержанию Cr, Co, Cu, Fe, Mo, Ni, Sn, V. Найдено, что зараженный материал содержит больше Ni, чем здоровый. А. Емельянов

**36256. Влияние света на спорообразование у пивных дрожжей. Оппенорт** (Influence of light on sporulation of brewing yeast. Oppenoorth W. F. F.), Nature, 1956, **178**, № 4540, 992—993 (англ.)

**36257. Влияние полимиксина В на бактерии, изолированные из задаточных дрожжей и испорченного пива. Моррис, Брейди** (Effect of polymyxin B on bacteria isolated from pitching yeast and spoiled beer. Morris E. O., Brady Beryl L.), J. Inst. Brew., 1956, **62**, № 5, 406—411 (англ.)

Рост найденного в задаточных дрожжах *Flavobacterium proteus* полностью подавлен сульфатом полимиксина В (I), другие бактерии: молочнокислые, уксуснокислые и грамотрицательные, полностью не охарактеризованные виды, показали устойчивость к действию **I**. Поэтому при бактериологич. контроле дрожжей на пивоваренных з-дах необходимо предва-

рительно проверять чувствительность найденных видов к I. А. Емельянов

36258. **Действие бацитрацина и неомицина на бактерии, загрязняющие задаточные дрожжи. Моррис** (Control of bacterial infection by bacitracin and neomycin: a preliminary note. Morris E. O.), J. Inst. Brew., 1956, **62**, № 5, 412—413 (англ.)

Инфекция задаточных дрожжей молочнокислыми бактериями может быть полностью подавлена в бродящем сусле в течение 24 час. антибиотиками: неомицином (20 γ в 1 *кг*) или бацитрацином (80 γ в 1 *кг*). Для подавления ими уксуснокислых бактерий требуются очень высокие конц-ии. А. Емельянов

36259. **Влияние солевого состава воды на вкус пива. Краусс, Валлер, Шмид** (Der Einfluss einiger Brauwassersalze auf den Geschmack des Bieres. Kraus G., Waller H., Schmid R.), Brauwelt, 1955, **B95**, № 41/42, 617—620, 622—624 (нем.; рез. англ., франц.)

Исследовалось влияние различных конц-ий водн. р-ров $CaCl_2$, $CaSO_4$, $CaCO_3$, $MgCl_2$, $MgSO_4$ и $MgCO_3$ на изменение вкусовых качеств пива. Заметный привкус соли найден только при конц-ии $MgCO_3$, соответствующей 60 нем. градусам жесткости (2,804 нем. градуса жесткости равны 1 *мг-экв/л*). Из воды с 6—10 нем. градусами жесткости, содержащей $CaCl_2$, $CaSO_4$, $CaCO_3$, $MgCl_2$, $MgSO_4$ в отдельности или в смеси, получено пиво, примерно, одинакового вкуса. Установлено, что вкусовые различия образцов пива, приготовленных на воде, содержащей катионы $Ca^{\cdot}$ и $Mg^{\cdot}$, очень незначительны. Хлорирование воды (1 *г* Cl на 1 $м^3$ воды) не отражается на вкусе пива. А. Емельянов

36260. **Содержание витаминов в австрийском пиве. II. Содержание рибофлавина (витамин $B_2$). Клаусхофер, Шаллер** (Der Vitamingehalt österreichischer Biere. II. Der Gehalt an Riboflavin (Vitamin $B_2$). Klaushofer H., Schaller A.), Mitt. Versuchsstat. Gärungsgew., 1956, **10**, № 9-10, 115—116 (нем.)

В восьми образцах австрийского пива определено содержание рибофлавина бактериологич. методом (при помощи *Lactobacillus casei* АТСС 7469). Среднее содержание для 5 образцов (в γ/100 *мл*) 30,8; среднее для 3 образцов спец. сортов — 33,6. Полученные результаты сравниваются с данными анализа пива других стран. Сообщение I см. РЖХим, 1957, 10232. А. Емельянов

36261. **О применении ультразвука в пивоварении. Спейт** (Ultrasonic process — a new technique in brewing. Speight John), Brewers, Guardian, 1955, **84**, № 9, 20—23 (англ.)

Опыты с применением ультразвука при кипячении охмеленного сусла показали лучшее извлечение лупулона, вследствие чего можно сэкономить ~40% хмеля. Кроме того, обработка сусла ультразвуком предупреждает появление белковой мути в пиве. Спектроаналитич. и токсикологич. исследование не установило появления при этой обработке вредных в-в; качество пива по всем показателям не ухудшилось по сравнению с обычным. А. Емельянов

36262. **Общий состав небиологической мути пива и факторы, способствующие ее образованию. II. Хроматографическое разделение таннинов хмеля и солода. Гаррис** (General composition of non-biological hazes of beers and some factors in their formation. II. Chromatographic separation of hop and malt tannins. Harris G.), J. Inst. Brew., 1956, **62**, № 5, 390—406 (англ.)

Исследование полифенолов хмеля и солода хроматографией на бумаге показало очень сложный и совершенно различный состав смесей в-в, полученных из двух источников, что совпадает с ранее полученными результатами, установившими значительное различие фенолокислот таннинов ячменя и хмеля при обработке их щелочью. В то время как ни один из типичных для ячменя таннин до сих пор еще не охарактеризован, некоторые таннины хмеля идентифицированы при помощи хроматографии и УФ-спектра поглощения. В добавлении к лейкоантоцианинам, о нахождении которых уже сообщалось, были определены некоторые флавоновые глюкозиды, включая изокверцитрин, кверцитрин и рутин, а также галловая, протокатеховая и кофейная к-ты. Среди фенолокислот, образованных при расщеплении исходных таннинов щелочью, были идентифицированы кофейная, феруловая и сирингиновая к-ты, кроме протокатеховой и ванилиновой к-т, найденных ранее. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 76619. А. Емельянов

36263. **Осветляющие средства. I. Набухание желатина и действие осветляющего средства на дрожжевые суспензии. Рудин** (Finings. I. Swelling of isinglass and action of finings on yeast suspensions. Rudin A. D.), J. Inst. Brew., 1956, **62**, № 5, 414—419 (англ.)

На основании подробного исследования процесса набухания различных образцов желатина разработан способ приготовления осветляющего р-ра: измельченный желатин в кол-ве 1,5 *г* размешивают в течение 2 час. при 15° с 300 *мл* 0,01 *н*-винной к-ты. Исследование взаимодействия 10 рас дрожжей с осветляющим р-ром в жидкостях различного состава установило, что флоккуляция дрожжей значительно задерживается в присутствии солей, что влияет на скорость их очищения в пиве. Наблюдение при различных т-рах показало, что образование хлопьев связано с волокнистой структурой осветляющего средства и в общем относится к известным свойствам коллоидов, в частности связано с электрич. свойствами дрожжевых клеток. А. Емельянов

36264. **Технические фильтрационные ткани. Крaффер** (Technické filtrační tkaniny. Kraffer Lubor), Kvasný průmysl, 1956, **2**, № 5, 103—106 (чеш.; рез. русс., нем., англ., франц.)

Описание свойств и применения полиамидных тканей в качестве материала для фильтрации. А. Емельянов

36265. **Фильтрационные сорта чехословацкого кизельгура. Гуммель** (Filtrační křemeliny domácího původu. Hummel Jaroslav), Kvasný průmysl, 1956, **2**, № 5, 99—101 (чеш.; рез. русс., нем., англ., франц.)

Технологич. характеристика чехословацких инфузорных земель с точки зрения их использования для фильтрования пива. А. Емельянов

36266. **Влияние формы стеклянной посуды на устойчивость пены пива. Нестле, Шмид** (Der Einfluß der Glasform auf die Schaumhaltigkeit des Bieres. Nestle K. Th., Schmid C.), Brauwelt, 1956, **B96**, № 75, 1313—1316 (нем.)

Образцы светлых сортов пива одновременно наливали через двойной кран при давл. 0,4 *ати* при 10° в различные по форме, но равные по емкости бокалы. Замеры высоты пены производили через 15 сек. после налива до 15 мин. в разные промежутки времени. Отмечается прямая зависимость пеностойкости от высоты сосуда и обратная — от верхнего диаметра сосуда. Сосуды с гладкой внутренней поверхностью обеспечивают лучшую устойчивость пены в сравнении с обычными прессованными. П. Буковский

36267. **Измерение помутнения пива. Шевалье** (La mesure du trouble des bières. Chevalier P.), Brasserie, 1956, **11**, № 120, 234—236 (франц.)

При измерениях степени мутности пива следует

иметь в виду, что никакое измерение поглощения света жидкостью не дает точных результатов, если не делать поправку на помутнение; никакое нефелометрич. измерение непригодно, если не вносить поправку на поглощение света. Поэтому величины светорассеяния необходимо корректировать фактором *C*-1/*F*, где *F* — коэфф. ослабления, зависящий от величины абсорбции света. Приводятся результаты опытов с измерением помутнения светлого пива, вызванного сарциной. Для выяснения влияния светопоглощения к пиву добавляли различные кол-ва р-ра карамели. Установлено, что при непосредственном измерении светорассеяния величины последней при постоянной степени помутнения уменьшались с усилением цвета пива. Корректирование величины светорассеяния указанным способом дало сходные результаты.

А. Емельянов

**36268. О фотоэлектрическом измерении помутнения пива при охлаждении.**— (Über die photoelektrische Messung der Kältetrübung im. Bier.—), Brauwelt, 1955, **B95**, № 79, 1349 (нем.)

При определении мути в охлажд. до 0° пиве фотоэлектрич. методом, предлагается, во избежании отпотевания стеклянных стенок кюветы, смазывание их наружной поверхности 0,5%-ным р-ром поверхностно-активных в-в. Применение этих в-в не загрязняет прибора в противоположность употребляемому с той же целью глицерину. См. РЖХим, 1956, 76637.

Р. Залманзон

**36269. Колориметрическое определение следов металлов в пиве и сырье для пивоварения. VII. Определение никеля. Андрюс, Гаррисон** (Colorimetric determination of trace metals in beer and in brewing materials. VII. Determination of nickel. Andrews J., Harrison G. A. F.), J. Inst. Brew., 1954, **60**, № 2, 133—135 (англ.)

Анализируемое пиво (100 *мл*) окисляют $HNO_3$ и $H_2SO_4$ (Andrews J., Stringer W. J., J. Inst. Brew., 1951, 363). Кол-во $H_2SO_4$ не должно превышать 4 *мл*. Нитрозилсерную к-ту разрушают нагреванием с 0,5 *г* $(NH_4)_2SO_4$, р-р разбавляют водой и переносят в делительную воронку. Добавляют 1 *мл* 10%-ного р-ра $K_2S_2O_5$, 10 *мл* 30%-ного р-ра $KNaC_4H_4O_6$ и 10 *мл* 3 *M* р-ра $CH_3COONa$ и 10 н. NaOH доводят pH до 8. Затем добавляют 5 *мл* $CHCl_3$, в 2 *мл* 1%-ного спирт. р-ра α-фурилдиоксима и энергично встряхивают воронку. Органич. слой сливают и повторяют экстрагирование до получения бесцветного экстракта. Объединенные экстракты разбавляют $CHCl_3$ до 20 *мл*. В присутствии Cu р-р переносят в другую делительную воронку и встряхивают с 50 *мл* разб. $H_2SO_4$ (1 *мл* 1 н. $H_2SO_4$ разбавляют до 200 *мл* дистилл. водой). Р-р в $CHCl_3$ сушат над $Na_2SO_4$, колориметрируют и находят содержание Ni по калибровочной кривой. При анализе сырья для ячменя (I) и солода (II) берут навески по 20 *г*, для хмеля (III) и сухих дрожжей (IV) по 10 *г*. Для определения Ni из окисленной смеси отбирают для I и II 5 *г*, III и IV 2 *г*. В остальном анализ ведут как было описано выше. Метод применим при 0—50 γ Ni. Сообщение VI см. РЖХим, 1957, 2886.

М. Пасманик

**36270. К определению кислорода в бутылочном пиве. Витман** (Aktuelle Fragen zur Sauerstoffbestimmung in Flaschenbier. Wittmann G.), Brauerei, 1956, **10**, № 85—86, 578—579 (нем.)

Общее содержание $O_2$ в воздухе, находящемся в горлышке бутылки с пивом, плюс растворенного в пиве определяли, удаляя из бутылки после взбалтывания все газы ($O_2$, $N_2$ и $CO_2$), при этом $CO_2$ связывали 10—15%-ной щелочью, а $O_2$ абсорбировали р-ром дитионита натрия (30 *г* в ~ 200 *мл* 10—15%-ной щелочи). По разности объемов первоначальной смеси газов и после абсорбции вычисляли кол-во $O_2$. Этим способом определяется 96% $O_2$ (за 100% принимают кол-во $O_2$, определяемого в газовой смеси при кипячении пива при 106°). Приводятся подробное описание метода и фотоснимок аппарата, а также соображение о допустимом содержании $O_2$ в бутылочном пиве. Проведенными опытами установлено, что при заполнении пильзенским пивом бутылки до краев горлышка и хранении его в темноте колл. стойкость, определяемая по помутнению, соответствующая величине 200 нефелометра Пульфриха, доходила до 140—160 дней. При добавлении в горлышко бутылок с пивом 1 *мл* $O_2$ (соответствующих 5 *мл* воздуха) в тех же условиях хранения помутнение наблюдали через 50—60 дней. Считается допустимым общее содержание 0,2—0,4 *мл* $O_2$ в 1/3 *л* бутылке с пивом. Содержание в 1 *л* пива 3 *мг* железа при разливе пива в жестяные банки оказывает незначительное влияние на колл. стойкость пива.

А. Емельянов

**36271. Описание пивоваренного завода в Чикаго.**— (A Chicago story: Modern equipment. Product conscientiousness. Effective merchandising. Sound management. Healthy optimism — all spark monarch's progress.—), Brewers Digest, 1956, **31**, № 9, 30—32, 36, 39 (англ.)

На з-де установлены: агрегат, совмещающий операции грубого измельчения и получения тонко измельченной массы для приготовления сусла, аппарат для промывания фильтровальной массы, машины для автоматич. упаковки бутылок с пивом в картонки и ящики, компрессор для получения жидкой углекислоты. Транспорт сырья и полупродуктов осуществляют шнековыми и пневматич. конвейерами с трубопроводами из нержавеющей стали. Запас хмеля на з-де хранится при низкой т-ре.

А. Кононов

**36272. Применение измерителей циркуляции хладоагента для установления холодильной производительности. Тонн** (Einsatz von Kältemittel-Umlaufmessern als Kälteleistungsmesser. Tonn H.), Brauerei, 1956, **10**, № 85-86, 565—567, 571 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

**36273. Производство полусладких вин в Молдавии. Калугина Г. И.** (Продучеря винурилор семидулчь ы Молдова. Калугина Г. И.), Грэдинэритул, виеритул ши винэритул Молдовей, 1956, № 3, 50—52 (молд.); Садоводство, виноградарство и виноделие Молдавии, 1956, № 3, 46—49 (русс.)

Обоснована возможность организации в Молдавии произ-ва полусладких вин. Приводятся метеорологич. данные некоторых южных районов Молдавии, показывающие наличие достаточного кол-ва тепла для созревания винограда при высоком сахаронакоплении. Рассматривается сортовой состав винограда Молдавии, с учетом возможности использования отдельных сортов и гибридов для произ-ва полусладких вин. Описаны технологич. схемы произ-ва и способы предохранения полусладких вин от забраживания.

Г. Ошмян

**36274. Мускатные и десертные вина Южного берега Крыма. Охременко Н. С.,** Виноделие и виноградарство СССР, 1956, № 6, 6—12

Описана история и перспективы развития мускатных и десертных вин Южного берега Крыма. Подчеркивается особая заслуга ин-та «Магарач» в создании этих типов вин. Максимум ароматич. в-в накапливается при сахаристости 20—22%, однако сбор урожая при этой сахаристости не улучшит качества вина. Обладая сильно выраженным мускатным ароматом, оно будет недостаточно сахаристым, без маслянистости и экстрактивности во вкусе. Эти качества обеспечивают более поздний сбор винограда при содержании 30—32% сахара. Предлагается собирать ~ 50% урожая в 2 срока — при содержании сахара 20—22% и 30—32%, а остальной урожай в промежуточные

сроки. Это позволит совместить высокие колич. и качеств. показатели урожая. Необходимо изменить кондиции выпускаемых мускатов в сторону снижения спирта до 8—12 об. % и повышения сахаристости до 28—30%. Г. Валуйко

36275. **Содержание железа, брома и свинца в итальянских винах. Часть I. Черутти, Черутти, Тамборини** (Sul contenuto in ferro, bromo e plombo dei vini italiani. Nota I. Cerutti Giuseppe, Cerutti Liliana, Tamborini Alberto), Ann. sperim. agrar., 1956, **10**, № 2, 451—454 (итал.; рез. англ.)

Приведены результаты анализа 28 красных вин и 12 белых. Красные содержали в *мг/л*: Fe 1,6—20,5, Pb в 11 сортах 0,2—0,9, в 7 остальных отсутствовал, общего Br в 14 сортах 0,2—0,4, в 14 отсутствовал, органич. Br не найден ни в одном сорте, золы 1,43—3,42 *г/л*. Белые содержали в *мг/л*: Fe 1,05—22,5, Pb в 10 сортах 0,2—0,6, в 2 отсутствовал, общего Br в 8 сортах 0,2—1,0 в 4 отсутствовал, органич. Br не найдено, золы 1,54—3,10 *г/л*. Г. Новоселова

36276. **Экспериментальное исследование красного виноделия. III. Опыты 1953 г. Риберо-Гайон, Риберо-Гайон** (Étude expérimentale de la vinification en rouge. III. Expérimentation 1953. Ribéreau-Gayon J., Ribéreau-Gayeri P.), Chimie et industrie, 1954, **72**, № 5, 922—930 (франц.)

Часть II см. РЖХим, 1956, 73470.

36277. **Нужна ли сернистая кислота при приготовлении коньячных спиртов. Маслов В. А.** (Оаре требуе фолосит ачидул сулфурос ла продучеря материалелор де вин пентру коньяк. Маслов В. А.), Грэдинэритул, виеритул ши винэритул Молдовей, 1956, № 5, 46—48 (молд.); Садоводство, виноградарство и виноделие Молдавии, 1956, № 5, 47—48 (русс.)

Установлено, что введение в сусло при переработке винограда сернистой к-ты в кол-ве 50—200 *мг/л* в дальнейшем оказывает отрицательное влияние на процессы перегонки и выдержки коньячных спиртов, снижая качество последних. Для получения хороших коньячных виноматериалов без применения сернистой к-ты необходимо максимально ускорить переработку винограда, в частности прессование и отстой. Следует пользоваться прессами непрерывного действия, при отжиме на корзиночных прессах применять спец. диски для ускорения процесса прессования. Необходимо оснастить пункты первичного виноделия холодильными установками и центрифугами для осветления сусла. А. Прогорович

36278. **О газонепроницаемости кроненпробок. Лаупхеймер** (Zur Frage der Gasdichtigkeit von Kronenkorken. Laupheimer M.), Brauwelt, 1955, **B95**, № 65, 1057—1062 (нем.)

Проведенным опытным хранением бутылок с газированной водой установлено, что газонепроницаемость кроненпробок больше при хранении бутылок в горизонтальном, чем в вертикальном положении. Потери газа оказались меньше при транспортировке бутылок, чем при хранении в подвале. Газонепроницаемость кроненпробок увеличивается с уменьшением их влажности. П. Буковский

36279. **Освобождение напитков от углекислоты центрифугированием. Коттас** (Szénsavtartalmú italok szénsavmentesítése centrifugálással. Kottász József), Élelm. ipar, 1955, **9**, № 11, 356 (венг.)

Напиток центрифугируют при 1500—2000 об/мин. Из центрифуги напиток выходит сильно вспененным, через несколько минут пена спадает, а напиток не содержит $CO_2$. Г. Юдкович

36280. **Спектрофотометрический метод определения общего содержания метилксантина в освежающих напитках, содержащих кофеин. Шаллер, Клаусхофер** (Eine spektrophotometrische Methode zur Bestimmung des Gesamt-Hethylxanthin-Gehaltes in coffeinhaltigen Erfrischungsgetränken. Schaller A., Klaushofer H.), Mitt. Versuchsstat. Gärungsgew., 1955, **9**, № 7-8, 105—112 (нем.)

Разработан быстрый и чувствительный спектрофотометрич. метод определения общего содержания метилксантинов (I) (кофеина и тиобромина) в освежающих напитках, позволяющий определять 2 *мг/л* I с точностью ±1%. В мерную колбу на 100 *мл* помещают 50 *мл* лимонада (после встряхивания для удаления $CO_2$), 10 *мл* 10%-ного р-ра $CuSO_4$, 10 *мл* 5%-ного р-ра NaOH и 5 *мл* 10%-ного р-ра $Pb(CH_3COO)_2$ (11,1 *г* чистого $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$ и 1 *мл* лед. уксусной к-ты в 100 *мл* р-ра), перемешивают и доводят до метки. Фильтруют, отбрасывая первые 10 *мл* желтого фильтрата. 50 *мл* фильтрата отмеряют в делительную воронку, шлифы которой не должны быть смазаны жиром, подкисляют лед. уксусной к-той и встряхивают 4 часа с 15 *мл* хлороформа (II) и 1 раз с 10 *мл* II. Экстракты собирают в колбу на 100 *мл*, обезвоживают добавлением 0,5 *г* безводн. $Na_2SO_4$ и декантируют в колбу емк. 200 *мл*, смывая несколько раз II (50 *мл*), II отгоняют на водяной бане и продувают воздух для удаления его остатков. Сухой остаток растворяют в воде и количественно переносят в колбу. При содержании 50—200 *мг/л* I пользуются колбой на 250 *мл*, причем устанавливается конц-ия р-ра 5—20 *γ/мл*, что соответствует экстинкции 0,25—1,02. Поглощение водн. р-ра измеряют в УФ-свете при 272 *мμ*. Параллельно ставят контрольный опыт с дистилл. водой. Ю. Вендельштейн

---

36281 К. **Пиво и вина. Крейг** (Beer and vittels. Craig Elizabeth. London, Museum Press, 1955, viii, 9—196 pp. ill., 12 sh. 6 d.) (англ.)

---

36282 П. **Способ приготовления технических и диэтических дрожжевых экстрактов (автолизатов). Коцкова-Кратохвилова, Вопаткова-Новакова** (Způsob přípravy technických a dietetických kvasničných výtažků (autolysátů). Kocková-Kratochvílová Anna, Vopatková-Nováková Dagmar). Чехосл. пат. 83581, 1.04.55

Патентуется приготовление дрожжевых экстрактов для технич. и диетич. целей. Экстракты готовят автолизом пекарных дрожжей при т-ре 50° в течение 24 час. или пивных дрожжей в течение 10—16 час. Автолизат разбавляют водой и кипятят в течение 1 часа, после чего твердые частицы отделяют центрифугированием и р-р упаривают. Сгущенный р-р охлаждают, выпавший осадок отфильтровывают и автолизат окончательно сгущают. Осадок автолизируют еще раз с водой и полученную дрожжевую воду добавляют к автолизу перед сгущением. Неприятный запах экстракта при использовании его для диэтич. целей устраняют добавлением дрожжей *Eremothecium ashbyii*. Пример: трижды промытые чистой водой и отжатые пивные дрожжи автолизуют при 50° в течение 12 час., р-р разбавляют водой в соотношении 1 : 1, повышают т-ру до точки кипения, кипятят р-р в течение 1 часа. Твердые частицы и осадок удаляют на центрифуге и р-р сгущают до 1/2 объема. Р-р оставляют на 3—4 часа, затем охлаждают до 0 или 2° и выпавший осадок удаляют фильтрованием, центрифугированием или декантацией. Очищ. р-р упаривают до 1/10 первоначального объема после первого центрифугирования в обычном вакуумном выпарном аппарате. Вместо выпаривания р-р можно сгущать вымораживанием. В готовом экстракте определяют сухой остаток, общий и аминный азот и pH. Полученные данные указываются на этикетке вместе со способом приго-

товления. Отделенный осадок кипятят с водой и полученную дрожжевую воду добавляют к автолизату.

Б. Адамец

**36283 П. Производство ацетона и бутилового спирта** (Manufacture of acetone and butyl alcohol) [Les Usines de Melle (Soc. An.)] Австрал. пат. 163867, 21.07.55

Патентуется ферментативный способ произ-ва ацетона и бутилового спирта, отличающийся добавлением перед брожением стерилизованной молочной сыворотки к суслу, содержащему сбраживаемые сахара.

Г. Ошмян

**36284 П. Способ увеличения поверхностной активности некоторых материалов. Хелль (урожд. Пильмайер)** (Verfahren zur Steigerung der Oberfächenaktivität von Spänungsmitteln. Hell Maria, geb. Pielmaier) [Chemische Werke Marienfelde Richard Rösche]. Пат. ФРГ 943344, 1.05.56

На материалы, применяемые в пивоварении, виноделии и в произ-ве плодовых соков для осветления, повышения стабильности белковых в-в, ускорения созревания и улучшения вкуса напитков (напр., ореховая и буковая стружка и опилки, алюминиевая фольга) наносят адсорбенты (глинозем, бентонит, кизельгур, активный уголь, рыбий клей), повышая этим адсорбирующую способность последних и способность держаться на воде первых. Время созревания пива (в неделях): 1) без обработки 12; 2) с обработкой поверхностноактивным материалом 9; 3) с обработкой активированным, как указано, материалом 6.

А. Емельянов

**36285 П. Способ получения горьких веществ хмеля. Нильссон, Сандегрен** (Verfahren zur Gewinnung der Bitterstoffe des Hopfens. Nilsson Tore Ragnar, Sandegren Knut Evald) [Aktiebolaget Stockholms Bryggerier]. Пат. ФРГ 941965, 26.04.56

Для лучшего использования лупулона, остающегося в хмелевой дробине после варки охмеленного сусла, дробину отделяют от прокипяченного сусла, отмывают от него, и окисляют суспензию дробины в воде или органич. р-рителе (напр., трихлорэтилене) рассчитанном кол-вом $O_2$ (8—12 вес.%). При этой обработке лупулон переходит в растворимые мягкие смолы, которые легко отделяют от дробины. Пример. 19,1 *кг* хмеля с содержанием 11,2% горьких в-в кипятят 1,5 часа с 16 200 *л* сусла (pH 5,2). Затем сусло отделяют от хмелевой дробины, последнюю экстрагируют 450 *л* горячей воды и добавляют при помешивании 1100 *л* воды (80°). Суспензию продувают воздухом при 70—80° в течение 40 мин. После этого сливают воду, содержащую в р-ре β-мягкие смолы, а оставшуюся дробину снова промывают 450 *л* горячей воды. Полученный р-р вместе с промывной водой добавляют к ранее отделенному суслу, которое направляют на брожение. Этим путем можно сэкономить ~ 25% свежего хмеля.

А. Емельянов

**36286 П. Приготовление пива для диабетиков. Машмейер** (Herstellung eines Diabetikern zuträglichen Bieres. Maschmeyer Heinrich). Пат. ФРГ 946534, 2.08.56

Пиво, сброженное обычным способом, лучше всего пильзенского типа, хранят при относительно низкой т-ре (от 0,5° до —2°) более 1 года, при этом его pH поддерживают ~ 4,2.

А. Емельянов

**36287 П. Солодовый напиток. Уол** (Malt beverage. Wahl Arnold S.). Пат. США 2732306, 24.01.56

Для предупреждения появления в пиве или других солодовых напитках нежелательных привкусов и запахов при их обработке (напр., пастеризации) или хранении добавляют к ним щел. р-р антиоксиданта (гваяретовой, *н*-дигидрогваяретовой к-т (I) и гомологов последней) в кол-ве 10—100 ч. (в расчете на I) на 1 млн. ч. напитка. Пример. К 6,5 *л* 3%-ного водн. р-ра NaOH добавляют 175 *г* $K_2S_2O_5$ и затем 454 *г* кристаллич. I. Р-р перемешивают до полного растворения кристаллов и окрашивания в ярко-красный винный цвет, после чего его немедленно смешивают с 18,9 *л* воды и сразу же добавляют к 48120 *л* пива плотностью 13° Баллинга. Пиво размешивают 5 час. для равномерного распределения и карбонизации. Готовое пиво имеет нормальный цвет. Конц-ия антиоксиданта 10 вес. ч. I на 1 млн. вес. г. пива. А. Емельянов

---

**См. также:** Произ-во спирта: образование вторичных продуктов спиртового брожения 11510Бх. Произ-во саке: ферментативная активность в заторе 11516Бх. Пивоварение 11509Бх. Пропионовокислые брожения 10770Бх. Укрепление разб. уксусной к-ты 36085. Порча сидра 10742Бх

## ПИЩЕВАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

Редакторы *А. М. Емельянов, Г. А. Новоселова, А. Л. Прогорович*

**36288. Техническое развитие высокопроизводительных машин для пищевой промышленности. 1,2. Шлобах** (Technische Entwicklung von Hochleistungsmaschinen für die Nahrungs- und Genußmittel-Industrie. 1,2. Schlobach E.), Fette und Seifen, 1953, **55**, № 11, 807—810; № 12, 886—889 (нем.)

Обзор пищевого машиностроения в ФРГ, в котором занято всего 32 000 человек на 460 з-дах. Преобладают небольшие з-ды. Всего 56 з-дов являются более крупными с кол-вом рабочих > 100 человек. Приведено краткое описание новых моделей машин: дезинтегратора, вальцевой мельницы для какао-бобов, волчка для приготовления фарша, фильтрпресса, месильной машины, агрегата для произ-ва карамели, машин для изготовления сигарет, разлива пива и упаковочных машин.

Т. Сабурова

**36289. Отчет лаборатории консервной промышленности за 1955 г. Матисен** (Beretning fra Hermetikkindustriens Laboratorium 1955, Mathiesen Erling), Tidsskr. hermetikind, 1956, **42**, № 12, 489—490, 492—494, 497—500, 503—505 (норв.)

**36290. Ультра-фиолетовая стерилизация Прист** (Ultra-violet sterilisation. Priest Clive S.), Austral. Food Manufact., 1956, **3**, № 26, 46—48 (англ.)

Кратко рассмотрены типы УФ-ламп и применение их в пищевой пром-сти.

А. Емельянов

**36291. Изучение органолептических свойств облученных пищевых продуктов. Пратт, Эклунд** (Organoleptic studies of irradiated foods. Pratt G. B., Ecklund O. F.), Food Technol., 1956, **10**, № 10, 496—499 (англ.)

Проведена дегустационная оценка облученных продуктов (говядины, свинины, спаржи, спаржевой и цветной капусты, горошка, фасоли) после их хранения в течение 1—12 месяцев. Во всех облученных продуктах развивался посторонний привкус, особенно ярко выраженный после их хранения. Изменение вкуса связано с ферментативными процессами. Библ. 15 назв.

Т. Сабурова

**36292. Обнаружение зараженности пищевых продуктов радиоактивными веществами. Миндер** (Nachweis von radioaktiven Lebensmitteln. Minder W.), Wiener tierärztl. Monatsschr., 1955, **42**, № 10, 652—658 (нем.); Schweiz. Arch. Tierheilkunde, 1955, **97**, № 8, 349—357 (нем.; рез. франц., итал., англ.)

Обсуждаются возможные источники прямого и косвенного заражения пищевых продуктов радиоактив-

ными в-вами в мирное время: заражение местности и растительных продуктов при испытании атомных бомб, заражение местности вблизи научных учреждений и з-дов, работающих с радиоактивными элементами, заражение рыбных продуктов вследствие зараженности воды, заражение продуктов животного происхождения при поедании скотом зараженных кормов. Приводится список элементов, наиболее опасных для заражения: $Sr^9$, $Y^{91}$, $Zr^{95}$, $Ce^{114}$, $Pm^{114}$, $Pm^{147}$, $Eu^{155}$ $Co^{60}$. Указывается на необходимость тщательной проверки продуктов, поступающих из местности, подозрительной на зараженность. Для обнаружения заражения рекомендуется в упаковку с подлежащими проверке импортируемыми продуктами помещать фотографич. пленки. Необходима надлежащая профилактика при работах с радиоактивными элементами.
Т. Сабурова

**36293. Основы хранения замороженных пищевых продуктов. Рейман** (Storage fundamentals for frozen foods. Reiman Robert E.), Industr. Refrig., 1954, **127**, № 4, 21—23, 51 (англ.)

Разбор основных положений технологии замораживания и холодильного хранения пищевых продуктов, обеспечивающих высокое качество готовой продукции. Особое внимание уделяется режиму холодильного хранения пищевых продуктов, при котором предотвращается усушка, окисление замороженной продукции и обеспечивается сохранность пищевой ценности и витамина С. Основой хранения замороженных продуктов являются: 1. постоянный (без колебания) температурный режим — 18°; 2. максим. относительная влажность воздуха; 3. миним. циркуляция воздуха; 4. правильная укладка замороженной продукции в камере; 5. недопустимость замораживания свежих пищевых продуктов в камерах, где хранятся замороженные продукты.
А. Саатчан

**36294. Бактерии в пищевых продуктах. Хеллер** (Bacteria in foods. Heller C. L.), Nutrition, 1956, **10**, № 4, 348—354 (англ.)

Рассмотрены источники бактериального загрязнения пищевых продуктов, результаты размножения бактерий в последних и условия, предупреждающие их развитие. Описано несколько случаев пищевых отравлений.
А. Емельянов

**36295. Техника микроскопического анализа пищевых продуктов. Часть 2. Чарлетт** (Microscopical technique for the food analyst. 2. Charlett S. M.), Food Manufacture, 1956, **31**, № 5, 198—203 (англ.)

Описаны способы приготовления препаратов для микроскопич. исследования различных порошкообразных и кристаллич. пищевых продуктов, жиров и масел. Часть 1 см. РЖХим, 1957, 6556.
С. Светов

**36296. Изменения жиров при приготовлении пищи. Покорный** (Změny tuků při úpravě pokrmů. Pokorný Jan), Výživa lidu, 1955, **10**, №4, 58—59 (чеш.)

При варке состав жиров изменяется незначительно, при жарении, в особенности при перегреве или при повторном использовании масел, последние окисляются. Экспериментально установлено, что из соевого масла при нагреве его в течение часа на 170° окислилось 6% ненасыщ. жирных к-т. Процесс окисления сопровождался снижением йодного и увеличением гидроксильного числа.
Е. Шнайдер

**36297. Корреляционный анализ в исследовании зерна. Соколов А. В., Казаков Е. Д.,** Тр. Высш. заготовительн. школы Мин-ва хлебопродуктов СССР, 1956, **2**, 95—109

Изложены наиболее простые и эффективные методы корреляционного анализа в применении к исследованию зерна — крупности и выровненности его, натуры, абс. веса и других показателей. Приведены результаты корреляционного анализа гречихи сорта «Богатырь» и рядовой гречихи урожая 1953 года, полученных из 15 районов произрастания. Установленные взаимозависимости благодаря корреляционному анализу становятся более наглядными, получают колич. характеристику. При поверхностном качеств. анализе материалов метод корреляции может привести к неправильным выводам. На основе же научного качеств. анализа метод корреляции один из важнейших путей исследования зерновой массы.
Г. Новоселова

**36298. Технологические качества новых районированных сортов проса. Борисова Л. П.,** Информ. бюл. Госкомис. по сортоиспыт. с.-х. культур при М-ве с. х. СССР, 1956, № 10, 23—31

Описаны технологич. качества семи впервые районируемых в 1956 г. сортов проса (Веселоподолянское 21, Долинское 31, Камалинское 40, Родина, Нухинское 6, Кабардинское 559 и Шара-Буда местное) и девяти сортов, районирование которых расширяется (Веселоподолянское 38, Казанское 506, Кремовое 311, Веселоподолянское 367, Долинское 12, Долинское 86, Подолянское 24/273, Саратовское 853, Новоуренское 241).
Г. Н.

**36299. Минеральные вещества зерна и качество муки. Маргулис, Кампань** (Substances minérales du blé et qualite de la farine. Margulis H., Campagne Y.), Compt. rend. Acad. agric. France, 1956, **42**, № 13, 676—679 (франц.)

Показана связь хлебопекарных свойств муки с ее минер. составом. Величина W, определяемая альвеографом Шопена, уменьшается с увеличением отношения $P:[(Na + K + Mg + Ca) - Cl]$, что указывает на связь минер. и органич. в-в муки в брожении теста. Высказано предположение, что увеличение пропорции двузамещ. солей фосфатов, снижающих связь с органич. соединениями, повышает хлебопекарные свойства муки. Отношение $H^+$ фосфорной к-ты, соединенной с металлами, к $H^+$ фосфорной к-ты, соединенной с органич. в-вами, может служить показателем последних. Приводится таблица содержания Na, K, Ca, Mg, Fe, Mn, Cu, Zn, Cl, S, P в зерне в зависимости от различных удобрений.
А. Емельянов

**36300. Исследования по измерению цвета муки. Сообщения I и II. Метод диска и суспензии. Фудзии, Укита** (小麥粉の色の測定に關する研究. 第1報, 第2報. 平盤法及び懸濁法につい. その. 1. その2. 藤井光治，浮田實），醱酵工學雜誌，Хакко когаку дзасси, J. Ferment. Technol., 1956, **34**, № 1, 22—25, 25—28 (япон.; рез. англ.)

Опытами определения цвета муки по отраженному свету с применением различных методов установлено: 1) Разница в цвете муки, определяемом по отраженному свету при одной длине волны, выявляется при длине волны ~ 540 $m\mu$. 2) Метод определения цвета влажной муки при одной длине волны является простым, но требующим длительного постоянства влажности. Мука, увлажненная до 26%, спрессованная на спец. приборе, образует мучные диски, дающие при отражении совпадающие результаты и ясно выраженную разницу в зависимости от ее цвета. 3) При определении цвета суспензии муки установлено, что буферный р-р с pH 1 и 0,5%-ный р-р аскорбиновой к-ты устраняли помутнение суспензии. 4) Ряды расположения образцов муки по показателям цвета мокрой и сухой проб по Пекару, мучных дисков и суспензий показали бóльшую связь между дисками и пробами по Пекару. Коэфф. корреляции между образцами ряда мучных дисков и мокрой и сухой проб по Пекару равнялся 0,846 и 0,897 при величине 0,590, 0,410 для рядов мокрой и сухой проб и суспензий, цвет которых определялся спектрофотометром, и 0,718—0,667 при определении цвета фотометром Пульфриха. 5) Показатели

цвета, полученные по методу Международной комиссии по освещению (CJE), соответствуют оценке цвета муки невооруженным глазом, при колебаниях преобладающих длин волн 576—581 *mμ*. 6) Метод выражения цвета муки по отраженному свету при одной длине волны (540 *mμ*) практичен, эффективен и может заменить сложный метод CJE. В. Базарнова

**36301. Изменение структурных свойств некоторых коллоидно-пористых материалов в процессе сушки. Щербатенко В. В., Смирнова В. В.**, Коллоид. ж., 1956, **18**, № 5, 615—620

Исследовано влияние различных режимов сушки на структурно-механич. свойства мучных изделий (баранки, сухари). Показано, что в условиях мягкого режима сушки теста с малым градиентом влажности образуется плотная структура, роговидная в изломе, придающая изделиям механич. прочность и плохую размокаемость. При жестком режиме сушки, вызывающем значительный градиент влажности, при доведении материала до влажности, меньше критической, образуются микротрещины, и изделия приобретают рыхлую структуру с небольшой механич. прочностью; они хорошо пропитываются водой. И. Гуревич

**36302. Современное механическое оборудование в производстве булочных изделий длительного хранения. Баур** (Neuzeitliche maschinelle Einrichtungen für die Dauerbackwarenherstellung. Baur P.), Brot und Gebäck, 1954, 8, № 9, 141—146 (нем.)

Приведены фотоснимки и краткое описание современного оборудования з-да, изготовляющего сухари, печенье и другие хорошо сохраняющиеся изделия. Упомянуто применение искусств. холода для охлаждения выпеченной продукции, а также ВЧ- и ИК-печей и приведены некоторые данные рентабельности их использования. А. Угримов

**36303. Об определении стойкости хлебопекарных дрожжей. Бергандер, Барман** (Zur Kontrolle der Haltbarkeit von Backhefe. Bergander E., Bahrmann K.), Lebensmittelindustrie, 1955, 2, № 12, 296—297 (нем.)

В прессованных дрожжах происходят ферментативные процессы, скорость которых зависит от условий выращивания дрожжей. Для определения активности протеолитич. ферментов 100 *г* прессованных дрожжей размешивают в 200 *мл* водопроводной воды и помещают в две эрленмейеровские колбы (по 100 *мл* в каждую). К одной пробе добавляют 1 *мл* толуола для подавления жизнедеятельности бактерий. Обе пробы помещают в термостат при 50°, определяя pH среды по лифановской бумаге и потенциометрически в течение 6 час. ежечасно, а затем 24 и 48 час. Приведены кривые, характеризующие pH в пробах с нормальными и нестойкими дрожжами. М. Плевако

**36304. Влияние низких температур на качество хлебопекарных дрожжей. Буяк, Стерник** (Wpływ oddziaływania niskich temperatur na jakość drożdży piekarnianych. Bujak St., Sternik E.), Przem. spożywczy, 1956, **10**, № 9, 368—370 (польск.; рез. русс., англ., нем.)

Показано, что низкие т-ры (от —3 до —20°) не снижают качества хлебопекарных дрожжей. А. Емельянов

**36305. Способы изготовления кондитерских изделий. Часть III, IV, V, VI, VII, VIII, IX. Донк** (Handleiding bij de fabricage van suikerwerk. III, IV, V, VI, VII, VIII, IX. Donk A. B.), Cacao, chocolade, suikerwerken, 1955, **23**, № 5, 174—176; № 6, 219—220; № 7, 254—256; № 8, 286—288; № 9, 329—330; № 10, 352—354; № 11, 391—392 (голл.).

Части I, II см. РЖХим, 1956, 63648.

**36306. Отлежка теста и добавление молочной кислоты при изготовлении пряников. Дёрнер, Тесмер** (Teigablagerung und Milchsäurezusatz bei der Leb- und Honigkuchen-Herstellung. Dörner H., Tessmer E.), Gordian, 1956, **56**, № 1345, 23—24 (нем.)

Проведены опытные выпечки пряников с добавлением к тесту молочной к-ты или закваски для сокращения времени отлежки теста. Установлено, что кислотность пряничного теста (с сахаром, искусств. или натуральным медом) увеличивается очень незначительно при хранении в течение 2—3 недель. После выдержки теста в течение 13—15 дней получены пряники хорошего качества, дальнейшая отлежка теста улучшает только вкус пряников. Добавлением 1 *мл* 80%-ной молочной к-ты к 1000 *г* теста можно сократить время отлежки теста до 8—10 дней без ухудшения качества изделий. Лучшие результаты дает добавление к пряничному тесту 5% закваски и хранение его в течение 6—8 дней. Добавление закваски к тесту, хранившемуся 2—3 месяца, не привело к улучшению качества пряников. Сделан вывод, что добавление к-ты в пряничное тесто имеет большое влияние на качество изделий, но не может заменить полностью значения отлежки теста, при которой происходят процессы, улучшающие качество пряников. А. Емельянов

**36307. О нестойкости меренг. Фелт, Лонгре, Брайант** (Instability of meringued pies. Felt Shirley A., Longrée Karla, Briant Alice M.), J. Amer. Diet. Assoc. 1956, **32**, № 8, 710—715 (англ.)

Исследованием причины образования жидкости в местах соприкосновения меренг (М) с кремовой начинкой и соскальзывания М с крема установлено, что кол-во жидкости уменьшается при употреблении холодного сиропа с увеличением т-ры внутренней поверхности М. При пользовании горячим сиропом кол-во жидкости увеличивается с увеличением т-ры внутренней поверхности и при 71° происходит заметное выделение жидкости. Соскальзывание М увеличивается с увеличением жидкости. Определена зависимость угла скольжения от т-ры крема; с понижением последней М делались более скользкими, что объясняется большим кол-вом воды, выделившейся из пирожного или более гладкой поверхности крема. На основании проведенных опытов рекомендуется для получения устойчивых М применять горячий сироп и растительную камедь в качестве стабилизатора, выпечки производить при 190,5° до легкого подрумянивания. А. Е.

**36308. Метод анализа какао-масла. Борги, Касолари** (Méthodes d'analyse du beurre de cacao. Borghi M., Casolari C.), Rev. internat. chocolat., 1954, **9**, № 4, 97—98, 100—101 (франц.)

Разработан метод анализа какао масла, позволяющий установить добавление к какао-маслу 5% жиразаменителя. Г. Н.

**36309. Определение сахарозы в шоколаде. Талер** (Zur Bestimmung der Saccharose in Schokolade. Thaler H.), Rev. internat. Chocolat., 1954, **9**, № 4, 103—104 (нем.)

В мерную колбу, на 100 *мл* пипетируют 50 *мл* р-ра, добавляют 2 *г* $Ba(OH)_2$ и нагревают до 70—80° в течение 1 часа. Титруют в присутствии фенолфталеина до нейтр. р-ции 15%-ным р-ром уксусной к-ты. Доводят до метки водой и определяют содержание сахарозы при помощи поляриметра. Глюкоза, фруктоза, лагероза и мальтоза в условиях определения не показывают вращения плоскости поляризации.

Chem. Abstrs, 1954, 48, 10952. G. Reed.

**36310. Определение жира в какао-продуктах. Клейнерт** (Détermination de la matière grasse dans les produits de cacao. Kleinert J.), Chocolat., confis. France, 1956, № 104, 13—20 (франц.)

См. РЖХим, 1956, 60256

**36311. Плоды, овощи и их pH. Небе** (Gemüse, Obst und pH. Nebe E.), Industr. Obst- und Gemüseverwert, 1956, **41**, № 4, 56—57 (нем.)

Указано на целесообразность измерения pH плодов и овощей при их выращивании, хранении и переработке. Рассмотрена роль величины pH в процессе переработки. Дана таблица значений pH для соков некоторых свежих зрелых плодов и овощей.

Н. Токмачева

36312. **Разрушение антоцианов земляники. Лактон, Чичестер, Мак-Кинни** (The breakdown of strawberry anthocyanin pigment. Lukton A., Chichester C. O., Mackinney G.), Food. Technol., 1956, 10, № 9, 427—432 (англ.)

Изучено влияние pH среды на скорость разрушения при нагревании пеларгонидин-3-глюкозида в чистом р-ре и в земляничном соке в присутствии кислорода воздуха и в атмосфере азота. Чистый кристаллич. пеларгонидин-3-глюкозид извлекали из земляники *н*-бутанолом, осаждали диэтиловым эфиром, растворяли в воде, выделяли в виде кристаллич. пикрата, переводили в хлорид и перекристаллизовывали из этилового спирта, подкисленного 5% HCl. Главные продукты разложения пигмента — красно-коричневый осадок и получающееся из него коричневое растворимое в воде в-во. Оба продукта образуются одновременно. Выделяющийся осадок является продуктом полимеризации, не содержит металлич. ионов, плавится при $\geqslant 300°$. В присутствии кислорода разрушение пигмента и образование осадка протекает значительно быстрее, зависит от pH и прямо пропорционально кол-ву пигмента, находящемуся в виде псевдооснования. В атмосфере азота разложение пигмента замедляется и мало зависит от pH. Скорость окисления коррелирует с содержанием пигмента в форме псевдооснования. Изучен спектр поглощения продуктов разложения пигмента и приведены соответствующие кривые.

Т. Сабурова

36313. **Химико-технологическая оценка плодов мичуринских сортов вишни. Ванек И. Я.**, Сб. работ по агротехн. селекции и защите растений плодоягодн. культур (Мелитопольск. науч.-исслед. ст. плодоводства), Киев, Госсельхозиздат УССР, 1956, 104—120

На Мелитопольской н.-и. станции плодоводства изучались хим. состав, технологич. и вкусовые качества 14 мичуринских сортов вишен, из которых приготовляли опытные образцы компотов и варенья методом 4-кратной варки. Для сравнения взяты стандартные сорта вишен Гриот украинский и Подбельский. Показано, что особенностью мичуринских сортов вишен является повышенная активная и титруемая кислотность. По содержанию сахаров и витамина С они не уступают стандартным сортам. Внешние и вкусовые качества хороши у плодов вишен сортов Меченая, Магма, Краса севера, Мономах, Рогнеда. Для произ-ва компотов рекомендуются сорта Меченая, Мономах, Захаровская, Магма, Рогнеда, а для произ-ва варенья сорта Меченая, Краса севера, Магма, Гриот северный.

Т. Сабурова

36314. **Химико-технологическая характеристика сортов граната Иджеванского района АрмССР. Юзбашян К. А.** Сб. научн. тр. Арм. с.-х. ин-та, 1955, № 9, 175—181 (рез. арм.)

Изучены хим. состав и строение 7 сортов граната: Крмызы-кабух, Гюлоша розовая, Наири, Бала-мюрсал, Вир 1, Ширин-нар и Вандер-фул. Выход сока из этих сортов составляет 70,2—80,0%. Хим. состав сока резко колеблется, содержание сухих в-в составляет 14,8—17,6%, общее кол-во сахаров 12,2—15,0%, дубильных в-в 0,29—0,96%, кислотность 0,39—2,46%, соотношение сахара и кислотности 5,04—35,56. Лучшим способом осветления соков является краткосрочное (2—3-часовое) отстаивание при т-ре $\leqslant 10°$ с последующей декантацией и фильтрованием. Лучшим методом консервирования является пастеризация, сохраняющая букет, прозрачность, вкус и другие качества сока. Из 7 изученных сортов граната пригодны к технологич. переработке Крмызы кабух, Гюлоша розовая, Наири, Бала-мюрсал и Вир 1.

В. Гурни

36315. **Хранение плодов. 2, 3. Херберт** (The facts about fruit storage. 2,3. Herbert J. T.), Commerc. Grower, 1955, № 3086, 365, 367, № 3094, 869—870 (англ.).

*2.* Рассматривается влияние влажности воздуха в плодохранилище на сохранность плодов. Рекомендуется поддерживать влажность в плодохранилище не ниже определенного уровня, для чего следует избегать переохлаждения змеевиков холодильников с целью уменьшения конденсации влаги или дополнительно увлажнять воздух путем распыления воды в плодохранилище.

*3.* Обсуждаются вопросы термоизоляции плодохранилищ. Приведены величины теплопроводности различных строительных и термоизоляционных материалов. Описаны особенности конструкций плодохранилищ. Часть I см. РЖХим, 1956, 49251.

Т. Сабурова

36316. **Оптимальные температуры для хранения свежих плодов и овощей.**— (Die Temperaturen für die Frischhaltung von Früchten.—), Internat. Fruit World, 1956, 15, № 1, 218, 221, 223, 225 (нем., франц., англ.)

Разобраны условия, влияющие на хранение семечковых, косточковых, цитрусовых плодов, ягод и орехоплодных, клубнеплодов, томатных и тыквенных овощей в холодильниках. Приведены т-ры, установленные в настоящее время для загрузки, хранения и перевозки свежих плодов и овощей.

В. Гурни

36317. **Исследования холодильного хранения яблок. Ульрих, Полен, Мимо, Леблон** (Recherches sur la réfrigération des pommes (année 1952—53). Ulrich R., Paulin A., Mimault J., Leblond C l.), Rev. gén. froid. 1954, 31, № 7, 675—681 (франц.)

Изучено влияние на сохраняемость яблок сорта «ренет канадский» времени сбора, интенсивности дыхания плодов, относительной влажности, воздуха и т-ры хранения. Наиболее благоприятные результаты получены для более позднего из трех сборов. Показано, что из т-р хранения 0, 4, 7 и 10° оптимальной является 4°. Установлена параллельность падения содержания нерастворимых пектиновых в-в в плодах с падением твердости плодов при хранении. При понижении содержания кислорода в атмосфере камеры хранения (2% O, 5% $CO_2$, 93% N) созревание плодов задерживается. Хранение яблок в обертке из промасленной бумаги дает положительные результаты.

И. Бинеман

36318. **Изучение холодильного хранения арахиса. Матхур, Прасад, Сингх** (Studies in the cold storage of peanuts. Mathur P. B., Prasad M., Singh K. Kirpal), J. Sci. Food and Agric., 1956, 7, № 5, 354—360 (англ.)

Арахис (А) в кожуре и лущеный, упакованый в джутовые мешки, хранили при 0—2°, 6—7°, 11—13° и относительной влажности воздуха 85—90% и при 22—33° и относительной влажности воздуха 50—82%. Влажность заложенного на хранение ядра 4,78%, кожуры 10,03%. Показано, что через 9 месяцев хранения в холодильной камере вес всех образцов увеличился за счет повышения влажности, особенно сильно увеличилась влажность кожуры. Увеличение влажности тем больше, чем выше т-ра хранения; повышение кислотности жира А и перекисного числа пропорционально увеличению влажности. Вес и влажность образцов, хранившихся при $\sim 20°$, понизились или остались неизменными. Всхожесть А хорошо сохраняется при 0—2°, несколько хуже при 22—33° и резко падает при 6—7° и 11—13°. Рекомендуемый режим хранения А 0—2° при относительной влажности воздуха 85—90%.

При данных условиях хранения А прекрасно сохраняет свои органолептич. и товарные качества и не повреждается вредителями. Для экономии складской площади рекомендуется хранить ядро без кожуры.
Т. Сабурова

**36319. Хранение литчжи. Мукерджи** (Storage of litchi. Mukerjee P. K.), Sci. and Culture, 1956, **21**, № 10, 603—604 (англ.)

Плоды литчжи (Индия) быстро теряют натуральную окраску и свежесть. При —1 и —7° литчжи выдерживают хранение в течение 3 месяцев, но после первых 48 час. темнеют. Изучена возможность предотвращения потемнения. Установлено, что интенсивность потемнения зависит от присутствия влаги и воздуха. Проводились опыты по хранению плодов, упакованных в полиэтиленовые мешки (ПМ), при пониженной температуре в течение 3 недель. В опытах контролировались изменения окраски, вкуса и свежести плодов, хранившихся как при низких температурах, так и при обычных условиях. Плоды были упакованы в ПМ, через которые проникают газы, но не проникает воздух. В первом варианте влажность в мешках поддерживалась при помощи зеленых листьев и влажного мха. Во втором варианте мешки с плодами содержались только при низких т-рах с увеличением аэрации. Из приложенных таблиц виден результат; полузрелые плоды при т-ре 7° в ПМ имели пятна на оболочке, но сохраняли натуральную яркую окраску; отход 24%. При 20° плоды без упаковки через 7 дней покрылись плесенью и потемнели, в ПМ хорошо сохранялись в течение 4 дней; в мешках с мхом или листьями сохранялись 7 дней.
С. Матвеева

**36320. Влияние опрыскивания гексахлорциклогексаном на аромат свежих, замороженных и консервированных персиков. Гилпин, Досон, Сиглер** (Effect of benzene hexachloride sprays on the flavor of fresh, frozen and canned peaches. Gilpin G. L., Dawson E. H., Siegler E. H.), J. Agric. and Food Chem., 1954, **2**, № 15, 781—783 (англ.)

Плоды на деревьях опрыскивались смесью α-, β-, γ-δ-гексахлорциклогексаном или отдельными изомерами, или продажным препаратом γ-изомера. Изучены две дозировки инсектицидов. Наиболее заметное изменение вкуса персиков отмечено при опрыскивании деревьев смесью изомеров. Наиболее ярко выраженный посторонний привкус наблюдается при опрыскивании деревьев δ-изомером. При опрыскивании другими изомерами вкус персиков почти не изменяется. В результате хранения консервированные и замороженные персики приобретают более выраженный посторонний привкус, чем свеже переработанные. В консервированных плодах посторонний привкус более ощутим, чем в свежезамороженных. Наименьший привкус имеют свежие плоды.
А. Саатчан

**36321. Быстрый и простой способ определения степени зрелости лимской фасоли. Салунке, Поллард** (A rapid and simple method to determine the maturity and quality of lima beans. Salunke D. K., Pollard L. H.), Food Technol., 1955, **9**, № 1, 45—46 (англ.)

Рекомендуемый метод основан на микроскопич. анализе крахмальных зерен. Установлено, что по мере созревания трещины на крахмальных зернах удлиняются и разветвляются, что, очевидно, связано с постепенным обезвоживанием зерна при его созревании. Опыты проведены с двумя сортами лимской фасоли, собранной в шести стадиях зрелости. Лимская фасоль готова к уборке, когда трещины на большинстве крахмальных зерен становятся ясно выраженными. М. Р.

**36322. Объективные методы определения степени зрелости свежего и консервированного коровьего гороха** *(Vigna sinensis)*. **Малком, Пауэрс, Лопес, Пратт** (Objective measurements of the maturity of raw and canned field peas, *Vigna sinensis*. Malcom H. Ray, Powers John J., Lopez Anthony, Pratt Dan E.), Food Technol., 1956, **10**, № 10, 463—469 (англ.)

Проверены методы определения степени зрелости свежего коровьего гороха и изготовленных из него опытных консервированных образцов. Показано, что влажность гороха, содержание нерастворимого в спирте остатка, содержание крахмала и твердость, определенная пенетрометром, в равной степени могут служить показателями для определения зрелости свежего гороха. Метод уд. в. применим только для определения зрелости бланшированного гороха. Для консервированного гороха надежные результаты дает определение содержания нерастворимых в спирте сухих в-в. Полученные данные хорошо согласуются с органолептич. оценкой.
Т. Сабурова

**36323. Влияние влажности фасоли на ее сохраняемость. Моррис, Вуд** (Influence of moisture content on keeping quality of dry beans. Morris Herman J., Wood Elizabeth R.), Food Technol., 1956, **10**, № 5, 225—229 (англ.)

Изучена стойкость при хранении 6 различных сортов фасоли (Ф) с влажностью 4—15%; Ф хранили при —23°. Показано, что Ф с влажностью $< 10\%$ в течение двух лет сохраняет свое качество наравне с образцами, хранящимися при —23°. При повышении влажности вкус и консистенция Ф начинают портиться; кислотность жира Ф сильно возрастает. При кислотности выше 20° вкус Ф резко ухудшается.
Т. Сабурова

**36324. Объемная усадка овощей при обжарке Мальский А. Н.**, Тр. Одесск. технол. ин-та пищ. и холодильн. пром-сти, 1956, 7, 52—73

Изучена усадка кабачков, баклажанов и моркови при обжарке в подсолнечном масле, в течение 5—10 мин. при 110, 120, 130 и 140°. При равных условиях при обжарке удаляется большее кол-во влаги и происходит большее уменьшение объема, чем при сушке или бланшировке. Предварительная термообработка различно отражается на относительной усадке и конечной влажности различных овощей. Регулируя режим предварительной термообработки, можно регулировать относительную усадку и влажность продукта после обжарки.
Г. Новоселова

**36325. Изменения физических свойств крахмала в процессе производства гранулированных картофельных продуктов. Поттер** (Changes in physical properties of starch in potato granules during processing. Potter A. L.), J. Agric. and Food Chem., 1954, **2**, № 10, 516—519 (англ.)

Крахмал играет важную роль при определении эффективности темперирования при произ-ве гранулированных продуктов из картофеля.
Г. Н.

**36326. Пористость овощей. Мальский А. Н.**, Тр. Одесск. технол. ин-та пищ. и холодильн. пром-сти, 1956, 7, 74—83

Исследована пористость (П) сырых и обжаренных в масле овощей. Зрелые овощи имеют П (в %): морковь 2—10, кабачки 9—13, баклажаны 23—50. П (в %) численно равна объему воздуха, заключенного в овощах (в об. %). П обжаренных овощей после удаления влаги значительно выше, чем свежих. При полном удалении влаги П достигает (в %): у моркови 69—76, у кабачков 80—87, у баклажанов 80—91. Уд. вес овощей ($\gamma_n$) зависит от их П ($P$) и содержания в них сухих в-в ($n$ %). $\gamma_n = (100 - P)/(100 - n + n/\gamma_c)$ г/см³, где $\gamma_c$ — уд. вес. абс. сухого в-ва. У моркови П бо́льшая

в наружных слоях, у кабачков в сердцевине, а у баклажанов у плодоножки. Г. Новоселова

**36327. Метод отбора проб и определения сортности свежей спаржи. Крамер, Корнецкий, Элехвани, Стейнмец, Морин** (A procedure for sampling and grading raw green asparagus. Kramer A., Kornetsky A., Elehwany N., Steinmetz George, Morin E. L.), Food Technol., 1956, **10**, № 5, 212—214 (англ.)

На основе опытов, проведенных в производственном масштабе в течение двух сезонов, разработан метод отбора проб и определения сортности поступающих на з-д партий свежей спаржи. Т. Сабурова

**36328. Режущий пресс-прибор для оценки качества пищевых продуктов. IV. Использование прибора для оценки качества спаржи. Уайли, Элехвани, Крамер, Хэйгер** (The shear-press — an instrument for measuring the quality of foods. IV. Application to asparagus. Wiley Robert C., Elehwany Nazmi, Kramer Amihud, Hager Frank J.), Food Technol., 1956, **10**, № 9, 439—443 (англ.)

Описан прибор для определения сопротивляемости продукта режущему усилию. Рассмотрен метод определения жесткости спаржи. Показано, что при хранении спаржи перед переработкой ее жесткость резко увеличивается. При хранении спаржи, погруженной основанием стебля в воду, консистенция спаржи не меняется. Библ. 16 назв. Часть III см. РЖХим, 1956, 70338. Т. Сабурова

**36329. Качественная оценка плодов и овощей по внешнему виду, вкусу и запаху. Кобель** (Qualitätsbewertung von pflanzlichen Erzeugnissen nach äußeren Merkmalen, Geschmack und Geruch. Kobel F.), Landwirtsch. Forsch., 1956, Sonderheft 8, 1—7 (нем.)

Обсуждается значение методов органолептич. оценки плодов и овощей при определении их качества. А. Е.

**36330. Производство замороженных плодов. —** (Efficient new fruit-freezing process. —), Food Engng, 1956, **28**, № 9, 102—105 (англ.)

Описание поточного метода произ-ва замороженной цельными ягодами земляники в сахарном сиропе и земляники, нарезанной ломтиками и замороженной в сахаре. Производительность поточной линии 10 *т/час*. Приведен перечень и описание оборудования и схема его расположения. Т. Сабурова

**36331. Производство частично обезвоженных замороженных абрикосов. Пауэрс, Тейлор, Талберт, Уокер** (Dehydrofrozen apricots — preparations. Powers M. J., Taylor D. H., Talburt W. F., Walker L. H.), Food Technol., 1956, **10**, № 10, 489—492 (англ.)

Описана новая технология произ-ва частично обезвоженных и замороженных абрикосов. Особенностью процесса является 2-кратная обработка сырья р-ром $SO_2$: цельные плоды погружают на 2 мин. в 1,5%-ный р-р $SO_2$ при 18—24°, затем подготовленные нарезанные половинками ягоды вторично погружают на 15 сек. в 0,4%-ный р-р $SO_2$. После этого плоды подсушивают при 94° до уменьшения первоначального веса на 50%, замораживают при −23° и хранят при −18°. Разработанная лабораторией схема в производственных условиях дает высококачественный продукт, который может себе найти широкий спрос и применение. Т. Сабурова

**36332. Быстрое замораживание и перспективы развития овощеводства на о-ве Джерси** (Великобритания). **Герен** (Quick-freezing plant gives new opportunities to Jersey growers. Guerin Basil C. de), Food Manufacture, 1955, **30**, № 9, 377—379 (англ.)

Описание консервного з-да, на котором кроме произ-ва томата-пасты, кетчупа и консервированного горошка производится быстрое замораживание вишни, черной смородины, малины, фасоли, шпината. Рассматривается оборудование для консервирования горошка и морозильная камера Джексона с полыми стеллажами, внутри которых циркулирует хладоагент. Замораживание длится 2 часа. Замороженные продукты хранят при т-ре −2,5°. Приведены 4 фотографии. Л. Крысанова

**36333. О технологии замороженных растительных продуктов. Яковлив** (De la technologie des aliments végétaux congelés. Jakovliv G.), Ann. Gembloux, 1955, **61**, № 2, 111—127 (франц.)

Обзорная статья о технологии свежезамороженных плодов и овощей с учетом сохранения ферментов и витаминов в замороженных продуктах. В. Г.

**36334. Химические изменения, происходящие в сырых липидах при хранении свежезамороженных овощей. Ли** (Chemical changes taking place in the crude lipids during the storage of frozen raw vegetables. Lee Frank A.), Food Res. (Chicago), 1954, **19**, № 5, 515—520 (англ.)

Исследовались сырые липиды (СЛ), экстрагированные безводн. этиловым эфиром из дефростированных высушенных образцов спаржи, кукурузы, фасоли, лимской фасоли, шпината и гороха. Перекисные и кислотные числа определялись микрометодом. Показано, что перекисное число свежезамороженных овощей в процессе хранения уменьшается; йодное число не является показателем изменения СЛ. Установлено, что СЛ, извлеченные из небланшированной кукурузы, фасоли и шпината, имеют подобно гороху высокие перекисные и кислотные числа. СЛ из спаржи имеет большое кислотное число и низкое перекисное. Лимская фасоль имеет низкое перекисное и кислотное числа. СЛ бланшированной кукурузы, хранившейся 2,5 г., показали низкое перекисное число, что позволяет предположить о наличии неферментативного окисления. Приведена таблица процентного содержания СЛ в овощах. А. Саатчан

**36335. Вакуум-контактный метод сушки плодов. Сообщение 2. Джойс** (The vacuum contact plate method of fruit dehydration — 2. Joyce Alan E.), Food Manufacture, 1956, **31**, № 2, 66—70 (англ.)

Хорошие результаты дает непосредственный контакт сырья с источником тепла, особенно при нагревании продукта с двух сторон. Такой метод сушки получил название «вакуум-контактный». Первая опытная установка, построенная в Дании в 1948 г., состояла из вакуум-камеры с тремя стеллажами и восемью полыми плитами, в которых циркулирует горячая и холодная вода. Продукт помещают между плитами, на алюминиевых лотках. При сушке плиты сдвигают до определенного интервала. Вакуум обеспечивается водн. и паровыми насосами. Плоды вакуум-контактной сушки по своему качеству значительно отличаются от плодов воздушной сушки: они имеют пористую структуру, благодаря чему быстро набухают, лучше сохраняют вкус и запах свежих плодов. Улучшение качества обеспечивается тем, что испарение влаги идет послойно и продукт приобретает пористую структуру. Интенсивность сушки зависит от скорости передачи тепла продукту, т. е. от т-ры циркулирующей воды и степени деформации ткани. Продолжительность сушки 1,5—6 час. Плоды вакуум-контактной сушки с влажностью 4—5%, расфасованные в атмосфере $N_2$, сохраняли хорошее качество 18—24 месяцев при 18,5° и 5 месяцев при 38°. Часть 1, см. РЖХим, 1956, 73470. К. Степчков

**36336. Сушка овощей с частичным обезвоживанием. Терек, Кардош** (Zöldfőzelékfélék szárítása részleges víztelenítéssel. Török Gábor, Kardos Ernö), Élelm. ipar, 1955, **9**, № 2, 34—40 (венг.)

При сушке овощей, предварительно варенных (не-

сколько минут) в соленой воде (~10%), возможно их консервирование при частичном обезвоживании до 20% влажности (В) вместо 10% для несоленых, т. е. при меньшей степени деформации клеток, без удаления адсорбированной воды. Кол-во поглощенного при варке NaCl (I) увеличивается с повышением его конц-ии в воде при варке, при увеличении т-ры и времени варки, а также зависит от сорта овощей. Время сушки для соленых овощей по сравнению с несолеными значительно сокращается, их способность к набуханию (Н) заметно повышена. Для разных сортов овощей имеем следующие данные (в скобках — соответствующие данные для несоленых овощей). Зеленый горошек: В 21% (9,8%), I 7%, Н 91% (56%), время, необходимое для варки (Т) 20 мин. (40 мин.). Фасоль: В 18,5% (11%), I 10,6%, Н 85% (70%), Н через 3 месяца 80% (64%), Т 14 мин. (20 мин.), Т через 3 месяца 19 мин. (35 мин.). Картофель [лабор. образец (ЛО)]: В 17,5% (12,3%), I 8,1%, Н 91% (80%), Н через 6 недель 80% (70%), Т 10 мин. (20 мин.), Т через 8 недель 13 мин. (22 мин.). Морковь ЛО: В 25,1% (10,1%), I 10%, Н 100% (89%), Т 18 мин. (30 мин.). Кольраби ЛО: В 20,1% (10,8%), I 11,6%, Н 98% (82%), Т 19 мин. Савойская капуста ЛО: В 19% (12%), I 22,8%, Н 95% (89%), Т 15 мин. (21 мин.), заметного улучшения качества продукции нет. У гороха Н за 1 год изменяется лишь на 15—20%. Г. Юткович

**36337. Ускоренный метод определения стойкости сушеных овощей при хранении. Гудинг** (Accelerated storage tests for dehydrated vegetables. Gooding E. G. B., Duckworth R. B.), Nature, 1956, **177**, № 4515, 897—898 (англ.)

Скорость потемнения сушеных овощей при хранении при повышенной т-ре принято определять путем опытного хранения при 37°, что требует длительного времени. В пределах 25—70° потемнение овощей обусловливается теми же р-циями, что при 37°, но повышение т-ры ускоряет р-ции. Показано, что при 55° потемнение овощей протекает в 30 раз быстрее, чем при 37°. Образцы сушеного картофеля рекомендуется хранить при 55°, определяя степень потемнения спектрофотометром по цветности вытяжки 66%-ным этанолом. Более быстрый и достаточно точный метод определения цветности картофеля — визуальное определение по стандартной шкале, приготовленной из тонкоизмельченного порошка сушеного картофеля, хранимого при —5° в атмосфере $H_2$. Показано, что изменение окраски картофеля, хранившегося в течение одного месяца при 37°, эквивалентно потемнению, образующемуся при хранении картофеля при 55° в течение одного дня. Т. Сабурова

**36338. Переработка маслин в Калифорнии. Крусс** (Olive products in California. Cruess W. V.), Food Manufacture, 1956, **31**, № 5, 185—189 (англ.)

Краткое описание существующих в США методов переработки маслин. Преобладает произ-во консервированных зрелых маслин. С дерева снимают плоды, имеющие соломенно-желтую окраску с легким румянцем, сортируют под открытым небом, в больших чанах заливают 4—6,5%-ным р-ром NaCl, постепенно повышая конц-ию до 7—10,5%. Маслины хранят в рассоле 1,5—10 месяцев, переносят в деревянные дошники, 5—8 раз обрабатывают 0,5—1,5%-ным р-ром NaOH, заливают водой, аэрируют с целью окисления дубильных и горьких в-в и приобретения плодами черной окраски; нагревают до 80—82°; вымачивают в воде до получения pH плодов 7,3—7,8, выдерживают несколько дней в 2,7%-ном рассоле, консервируют с применением вакуум-закатки в лакированных жестяных банках, заливая плоды 2,7—3,2%-ным рассолом и стерилизуя при 115°. В небольшом кол-ве производят зеленые маслины, заготовленные «испанским» методом (резанные консервированные маслины); из отходов получают оливковое масло, которое для сохранения характерного свойственного ему аромата и вкуса не подвергают рафинированию. Т. Сабурова

**36339. Культуры дрожжей, развивающихся в рассоле при посоле и хранении зеленых маслин. Мрак, Вон, Миллер, Фафф** (Yeasts occurring in brines during the fermentation and storage of green olives. Mrak E. M., Vaughn R. H., Miller M. W., Phaff H. J.), Food Technol., 1956, **10**, № 9, 416—419 (англ.)

Изучен качеств. состав дрожжей начального и последующего периода посола зеленых маслин. За 16 недель выделено 170 различных культур. Показано, что по окончании активного молочнокислого брожения происходит значительное изменение микрофлоры дрожжей. В первый период (7 недель) преобладают дрожжи: *C. krusei, C. tenuis; C. solani; T. sphaerica; T. holmii, H. subpelliculosa.* Во второй период (9—16 недель) преобладают дрожжи *P. membranaefaciens, C. mycoderma; C. rugosa.* Во второй период отмечается увеличение кол-ва микроорганизмов. Т. Сабурова

**36340. Изучение микробиологического процесса посолки огурцов. Джонс, Фергусон, Листер** (Studies of the microbiology of cucumber brine stock fermentation. Jones A. H., Ferguson W. E., Lyster N. J.), Canad. Food Inds, 1956, **27**, № 6, 16—20 (англ.)

На опытных образцах в лабор. и полупроизводственном масштабе проверен процесс посолки огурцов при изменении конц-ии соли от 3 до 12%. Основную массу опытов проводили при средних наиболее распространенных в произ-ве конц-иях соли 5—8%. Показано, что оптимальная кислотность огурцов, при которой подавляется развитие вредной микрофлоры и обеспечивается высокое качество соленых огурцов, равна 0,3—0,4% в пересчете на молочную к-ту. Скорость развития микроорганизмов и образования к-ты подвержена сильным колебаниям, даже в однородных партиях огурцов. При заражении свежего рассола чистыми культурами микроорганизмов *Lactobacillus* sp. и *Leuconostoc mesenteroides* процесс образования к-ты в первые 2 дня несколько отстает, но добавление рассола, находящегося в бурной стадии брожения (после 2 дней с начала заражения), резко увеличивает скорость образования к-ты и повышает конечную кислотность рассола. Т. Сабурова

**36341. Современные достижения в области термической стерилизации консервов. 1. Гиллеспи** (Modern trends in the sterilization by heat of canned foods. Gillespy T. G.), Food Inds S. Africa, 1956, **9**, № 2, 24—26 (англ.)

Рассматривается процесс нагревания и скорость погибания микроорганизмов в двух типах консервов: зеленый горошек (нагревание путем конвекции) и бобы в томатном соусе (нагревание за счет теплопроводности). Стерилизацию консервов осуществляли в непрерывно действующем автоклаве без вращения банки. Т-ра стерилизации 110, 115,5, 121, 127°. Т. С.

**36342. Изучение оптимального содержания соли и сахара в консервированной овощной фасоли. Бак, Уэккл** (Study of consumer preference of salt and sugar levels in canned green beans. Buck P. A., Weckel K. G.), Food Technol., 1956, **10**, № 9, 421—423 (англ.)

Массовая дегустация консервированной овощной фасоли показала, что большинство потребителей отдает предпочтение фасоли, залитой 3%-ным р-ром поваренной соли с добавлением 1—2% сахара. Т. Сабурова

**36343. О качестве грибных консервов. Эккарт** (Bericht über die sechste Qualitätsprüfung für Pilz-

konserven. Eckart Hanns), Industr. Obst und Gemüseverwertung., 1956, 41, № 9, 189—192 (нем.)

Отчет о результатах 6-й дегустации грибных консервов, проведенной Комитетом по качеств. оценке консервированных грибов и дикорастущих ягод баварских консервных фабрикантов. А. Емельянов

36344. **Изменение окраски грушевых компотов. Сеченьи** (A körtebefőt elszíneződésének vizsgálata. Széchenyi Lászloné), Élelm. ipar, 1955, 9, № 4, 121—124 (венг.; рез. русс., нем., англ.) Konzerv és paprikaipar, 1955, marcius — április, 17—19 (венг.)

Показано, что при варке груш в 32%-ном сахарном сиропе, содержащем 0,2% виннокаменной к-ты, образуется красящее в-во, не растворимое в эфире, $CHCl_3$, но растворимое в изоамиловом спирте, дающее с $(CH_3COO)_2Pb$, $FeCl_3$ характерные р-ции антоцианов. Скорость появления окраски при нагревании до 96° зависит от pH р-ра (20 мин. при pH 2,5, 150 мин. при pH 4,8), от характера взятой к-ты (30 мин. для виннокаменной, 60 мин. для лимонной, 10 мин. для HCl при одинаковом pH), от присутствия кислорода воздуха, от сорта груш. Для переработки пригодны только сорта груш, не темнеющие при стерилизации. Предлагается следующая технология произ-ва компотов: очищ. плоды выдерживают в водн. р-ре $SO_2$, 10 мин. бланшируют в воде, укладывают в банки, заливают горячим сиропом, герметически закупоривают, стерилизуют 30 мин. Для определения момента появления окраски наблюдают за изменением окраски сока при нагревании очищ. нарезанных плодов при 92—96° в течение 3 час. Аналогичные результаты получены при изготовлении компотов из айвы. Г. Юдкович

36345. **Органолептическая оценка консервированных абрикосов. Вальдес, Рёслер** (Consumer survey on the dessert quality of canned apricots. Valdés Rose Marie, Rossler E. B.), Food Technol., 1956, 10, № 10, 481—486 (англ.)

При участии потребителей проведена массовая дегустационная оценка абрикосовых компотов, изготовленных различными способами. Наивысшую оценку получили компоты, залитые 60%-ным сахарным сиропом. Результаты оценки зависят от пола и возраста дегустатора и от того, в какое время дня производится оценка. Библ. 37 назв. Т. Сабурова

36346. **Новые методы переработки яблок. Тейсер, Харрун** (A new approach to apple processing efficiency. Teiser R., Harroun C.), Canner, 1955, 120, № 2, 14—17 (англ.)

Описание кооперативной ф-ки (Калифорния), имеющей три перерабатывающие линии и выпускающей яблочные соус и концентрат. После механич. отделения мусора, мелких яблок ($d < 57$ *мм*) и мойки яблоки очищают от кожицы и сердцевины, для чего на каждой линии установлены 12 агрегатов — первый для самых крупных, а последний для самых мелких. Очищ. яблоки сплавляются по желобу р-ром соли, проходя ручную инспекцию и дочистку, и попадают в моечный барабан, а затем после резки в котел, куда подается острый пар, р-р сахара и вода. После варки содержимое котла протирается и пюре течет по инспекционному столу с бортами из нержавеющей стали и освещенным снизу стеклянным дном; обнаруженные посторонние предметы удаляют при помощи всасывающего шланга. Соус подают в баки из нержавеющей стали, снабженные мешалками, из которых перекачивают в подогреватели, где автоматически поддерживается т-ра 88°, и разливают в жестянки без стерилизации. Жестянки с соусом охлаждают в хлорированной воде. Отходы измельчают и прессуют в гидравлич. прессе. Сок подвергают депектинизации (без чего плотность невозможно поднять выше 60° Бр). Отфильтрованный сок сгущают в выпарном аппарате двойного действия при вакууме $< 711$ *мм* и т-ре несколько $> 38°$, что предотвращает обесцвечивание и карамелизацию. Готовый концентрат для отгрузки разливают в стальные барабаны. Выжимки пропускают через тоннельную сушилку и продают на корм. Г. Новоселова

36347. **Международные качественные нормы на соки и требования потребителя. Фрёмбген** (Internationale Qualitätsnormen für Süßmoste und Verbrauchererwartung. Frömbgen Reinhold), Industr. Obst- und Gemüseverwert., 1956, 41, № 6, 125—126 (нем.)

Рассмотрен вопрос о необходимости разработки и установления международных качеств. норм на плодовые соки. При их составлении необходимо учесть основные требования потребителей к сокам: соки должны изготовляться из полноценных плодов, иметь характерный вкус, быть безвредными и не содержать консервирующих в-в. Н. Токмачева

36348. **Отчет деятельности за 1955 год главной торговой лаборатории по вопросу переработки плодов без применения брожения.** — (Tätigkeitsbericht des Laboratoriums der Hauptgeschäftsstelle für gärungslose Früchteverwertung, Bad Homburg v. d. H. für das Jahr 1955. —), Flüssiges Obst, 1956, 23, № 3, 14—18 (нем.)

Приведены результаты исследования хим. состава 48 сортов яблок, предназначенных специально для произ-ва яблочных соков. Показано, что с повышением градусов Эксле увеличивается уд. вес соков. Исследован хим. состав некоторых сортов груш. Приведены результаты определения содержания аскорбиновой к-ты в 32 сортах черной смородины и других ягод и в соке черной смородины в процессе произ-ва и хранения. Н. Токмачева

36349. **Химико-технический контроль станции добывания фруктовых соков. Флауменбаум Б. Л.,** Тр. Одесск. технол. ин-та пищ. и холодильн. пром-сти, 1956, 7, 142—150

Разработана методика хим.-технологич. контроля станции предварительной обработки сырья до прессования. Методика основана на определении доли поврежденных клеток. Кислотность пробы мезги определяют до и после выщелачивания ее холодной водой. Предложена методика контроля станции прессования. Периодически устанавливают выход сока при отжиме, аналитич. путем по кислотности сырья, сока и выжимок. Г. Новоселова

36350. **Способ и оборудование для производства плодового сока поточным методом. Вухерпфенниг** (Verfahren und Vorrichtung zur kontinuierlichen Gewinnung von Fruchtsaft. Wucherpfennig Karl), Flüssiges Obst., 1956, 23, № 1, 1/10—1/13 (нем.)

Описан способ произ-ва плодовых соков (ягодных и яблочных). Плоды измельчаются дисковой пилотеркой, представляющей собой вращающийся барабан, поверхность которого снабжена сменяющимися дисками пилы. Плоды измельчаются настолько тонко, что прессования не требуется. Сок отделяют центрифугированием. Выход сока составляет 80—82%, а при дополнительном прессовании выжимок — 94%. Производительность оборудования достигает 6 *т* в 1 час. Агрегат обслуживают 5 человек. Н. Токмачева

36351. **Заражение плодовых соков при разливе в нестерильных условиях и борьба с этим явлением. Кох** (Infektion bei der unsterilen Abfüllung von Süßmost und ihre Bekämpfung. Koch J.), Flüssiges Obst, 1955, 22, № 7, 11—14 (нем.)

Рассматриваются источники заражения стерильных фруктовых соков при разливе: попадание микроорганизмов из воздуха, недостаточная чистота помещения, оборудования и спецодежды персонала, нестерильная тара. В качестве мер борьбы с загрязнением соков микроорганизмами рекомендуется систематич.

дезинфекция помещения, обработка трубопроводов и оборудования острым паром, обработка тары дезинфицирующими средствами при повышенной т-ре, разлив соков в горячем состоянии. Т. Сабурова

36352. **Осветление фруктовых соков глинами. Плисов А. К., Томсон Е. Г.**, Тр. Одесск. технол. ин-та пищ. и холодильн. пром-сти, 1955, 6, 46—50

Опытами по осветлению яблочного и виноградного соков изучена осветляющая способность некоторых природных сорбентов — батумского асканита, симферопольской, дагестанской и тираспольской глин. Для оценки указанных сорбентов определяли скорость фильтрации, степень осветления сока, вкус, цвет, запах, содержание сахара, зольность и кислотность сока до и после фильтрации. Установлено, что батумский асканит, активированный термически нагреванием в течение 2 час. при 300° или кипячением в течение 2 час. с 10%-ной HCl, обеспечивает хорошее и быстрое осветление виноградного и яблочного соков, не изменяя их качеств. показателей. Тираспольская глина при высокой скорости фильтрации даже в сыром виде, является хорошим осветлителем, не меняющим качеств. показателей сока. Дагестанская глина, активированная нагреванием при 200—300° или кипячением с к-той пригодна для осветления виноградного сока, но не обеспечивает достаточного осветления яблочного сока, обладающего более сложной колл. системой. Скорость фильтрации через дагестанскую глину ниже, чем через асканит. Симферопольская глина оказалась мало пригодной для фильтрации соков. Тираспольская глина и батумский асканит могут быть рекомендованы для осветления плодовых соков. Г. Новоселова

36353. **Исследование качества яблочных соков тихоокеанского северо-запада. Ньюберт, Картер, Ингалсби** (A study of commercial juice apples of the Pacific Northwest. Neubert A. M., Carter G. H., Ingalsbe D. W.), Food Technol., 1956, 10, № 9, 396—399 (англ.)

Изучался хим. состав и производилась органолептич. оценка яблочных соков из сортов яблок, переработанных в северо-западных штатах США в течение 1954—1955 гг. Вкусовые качества соков коррелировали с содержанием в яблоках растворимых сухих в-в. Содержание растворимых сухих в-в в яблоках одного сорта менялось, повышаясь к концу сезона. Умеренная побитость яблок не влияла на качество полученного из них сока. Сильно побитые яблоки не поддаются дозреванию, т. к. при лежке дают высокий процент отхода. Т. Сабурова

36354. **Последние достижения в области переработки цитрусовых плодов. Хартман** (Neuerungen bei der Verarbeitung von Zitrusfrüchten. Hartmann G.), Alkohol-Ind., 1956, 69, № 4, 100—101 (нем.)

Сообщение о достижениях пром-сти по выработке соков в США: 1. Механич. сортировка цитрусовых плодов по качеству производительностью 4 штуки в 1 сек. (с применением фотоэлементов). 2. Утилизация отходов произ-ва цитрусовых соков (получение спирта брожением, пектина, лимонной к-ты). 3. Новый метод произ-ва цитрусовых концентратов — сок замораживают при перемешивании, получая 2 фазы — замерзающую (85%), содержащую сахар, и незамерзающую (~15%), содержащую ароматич. в-ва. Фракции центрифугированием отделяют одну от другой. Замерзающую фракцию упаривают и соединяют с незамерзающей, получая высококачественный концентрат. 4. Новый распределительный автомат, способствующий расширению сбыта замороженных цитрусовых концентратов путем продажи их маленькими порциями в упаковке в виде мороженного. Н. Токмачева

36355. **Охлажденный свежий апельсинный сок. Швейсхеймер** (Gekühlter frischer Orangensaft in mächtigem Aufschwung. Schweisheimer W.), Flüssiges Obst, 1956, 23, № 5, V17—V18 (нем.)

Сообщается о новом способе произ-ва апельсинного сока, поставляемого в охлажд. состоянии: от свежеотпрессованного сока отделяют частички плодовой мякоти, сок облучают УФ-лучами, плодовую мякоть пастеризуют и снова добавляют к соку. Такие соки дешевле концентратов, имеют натуральный вкус, не требуют разбавления перед употреблением. Н. Токмачева

36356. **Вопросы производства виноградного сока. Негр** (Le problème du jus de raisin. Nègre E.), Progr. agric. et vitic., 1954, 141, № 20-21, 288—299 (франц.)

Рассматриваются способы консервирования виноградного сока. А. Коржинская

36357. **Виноградный сок. Амьель** (Le jus de raisin. Amiel Jean), Monit. vinic., 1954, 99, № 8, 3—4 (франц.)

Рассматривается вопрос консервирования виноградного сока. Из всех применяемых способов наиболее рациональным признано пропускание $SO_2$ в отжатый сок. А. Коржинская

36358. **Некоторые примеры ароматизации виноградного сока. Фланзи, Андре** (Sur quelques exemples d'aromatisation des jus le raisin. Flanzy M., André P.), Compt. rend. Acad. agric. France, 1956, 42, № 6, 322—323 (франц.)

Описаны опыты ароматизации различных образцов виноградного сока соком или коркой ананаса, цитрусовых плодов и малины, а также спиртовыми экстрактами апельсина, лимона, малины, земляники и черной смородины. Установлено, что экономически невыгодно ароматизировать низкокачественные виноградные соки. Г. Ошмян

36359. **Изменение содержания витамина С в ароматизированных виноградных соках. Фланзи, Урнак** (Variation de la vitamine C dans les jus de raisin aromatisés. Flanzy M., Ournac A., M-lle), Compt. rend. Acad. agric. France, 1956, 42, № 6, 324—325 (франц.)

Установлено, что при добавлении к виноградному соку лимонной корки или сока заметно улучшаются его органолептич. свойства и одновременно значительно повышается содержание витамина С. Хорошие результаты по улучшению вкусовых свойств виноградного сока получены при добавлении лимонной корки до 15 *г/л*, или ⩾10% лимонного сока. Содержание витамина С в соке при этом соответственно возросло при добавлении корки на 15—30 *мг/л* и при добавлении лимонного сока на 35—55 *мг/л*. Вводимый при ароматизации сока витамин сохраняется не менее месяца. Г. Ошмян

36360. **Обработка субтропических плодов химическими веществами. Финке** (Chemisch behandelte Südfrüchte. Fincke Heinrich), Gordian, 1956, 55, № 1330, 30—31 (нем.)

Дается разъяснение относительно консервирования плодовых пюре и соков и хим. обработки поверхности субтропич. плодов. Для консервирования плодов рекомендуется ограничить применение муравьиной и бензойной к-т. Указывается на необходимость тщательной мойки цитрусовых плодов перед употреблением, ввиду применения дифенила или других химикатов для пропитывания упаковки или опрыскивания плодов. Обработка дифенилом оставляет запах и делает кожицу несъедобной, что необходимо указывать потребителю. Предлагается урегулировать законодательным путем продажу плодов, обработанных дифенилом. Н. Токмачева

**36361. Транспортирование замороженных цитрусовых концентратов и других замороженных продуктов.** Харви, Редит (Transportation of frozen citrus concentrates and other frozen foods. Harvey E. M., Redit W. H.), Food Technol., 1955, **9**, № 2, 74—77 (англ.)

Сообщается о результатах опытов по транспортированию замороженных продуктов, проводившихся с 1951 г., и о модификациях систем охлаждения вагонов-холодильников и авторефрижераторов. Отмечается, что механич. охлаждение, используемое на автогрузовиках и прицепах, дает меньше полезного эффекта, чем в железнодорожных вагонах-холодильниках. Рекомендуется ряд модификаций в целях повышения эффективности охлаждения: создание обратной циркуляции воздуха между полом и грузом при механич. охлаждающих системах, использующих принудительную циркуляцию; использование сухого льда в комбинации с воздухонагнетательными агрегатами или потолочными охлаждающими змеевиками; использование ячеистых бумажных прокладок между грузом и полом и стенками. Рекомендуется устанавливать термостат на —20° или ниже и производить погрузку цитрусового концентрата при т-ре от —21° до —23°, в крайнем случае ниже —18°. А. Саатчан

**36362. Изменение при хранении замороженных концентратов апельсинного сока.** Кью (Changes in commercial frozen orange concentrate. Kew Theo J.), Citrus Ind., 1956, **37**, № 4, 10—13 (англ.)

Изучено изменение при длительном хранении при 2, —7, —9, —12, —15, —20° производственных образцов замороженных концентратов апельсинного сока, полученных с разных з-дов США. Качество концентратов периодически проверяли в течение трех лет, после дефростации и разбавления до содержания 12% сухих в-в. Определяли степень мутности, желеобразование, активность ферментов, содержание аскорбиновой к-ты, органолептич. показатели. Показано, что при хранении ниже —9° концентраты хорошо сохраняют свою консистенцию; понижения мутности и желеобразования не наблюдается, изменения содержания аскорбиновой к-ты и ухудшения органолептич. показателей за период 3-летнего хранения не происходит. Вкус концентратов, хранившихся при более высоких т-рах, значительно ухудшился. Т. Сабурова

**36363. Сухой апельсинный сок.** Талберт (Orange juice powder. Talburt William F.), Citrus Ind., 1954, **35**, № 3, 5—6, 8 (англ.)

**36364. Автоматический контроль и регулирование температуры томатного сока при расфасовке.** Тимохович П. П., Тр. Всес. н.-и. ин-та консерв. и овощесушильн. пром-сти, 1956, вып. 6, 46—48

Приведена схема автоматич. контроля и регулирования т-ры при расфасовке томатного сока. Описан принцип работы данной схемы. Показано, что при непрерывной работе оборудования заданная т-ра расфасовки сока поддерживается с достаточной для практики точностью. В случае недогрева подача сока на разлив автоматически прекращается, в случае перегрева автоматически уменьшается подача пара. Приведена суточная картограмма т-ры томатного сока при разливе. Т. Сабурова

**36365. Концентрированный томатный сок.** Фокс (Concentrated tomato juice. Fox Howard), Food, 1956, **25**, № 301, 373—374 (англ.)

Краткое описание опытных работ в США в области концентрирования томатного сока и хранения концентрата. Наименьшее образование накипи наблюдается при уваривании томатного сока с применением змеевиков из нержавеющей стали. Концентрат, полученный с предварительным слабым нагреванием, дает меньшую накипь. Т. Сабурова

**36366. Изменение качественных показателей высококонцентрированных томатопродуктов.** Марх А. Т., Петржиковская Л. М., Цвилинг А. Я., Тр. Одесск. технол. ин-та пищ. и холодильн. пром-сти, 1956, **7**, 3—22

Исследовано влияние сушки и условий хранения на качество томатных брикетов (ТБ). Кратковременная (25 сек.) сушка 30%-ной томатной пасты на 2-вальцевой вакуум-сушилке до содержания 75—80% сухих в-в снижает содержание каротиноидов на ~2,5% и аскорбиновой к-ты на 12%. ТБ сильно темнеют при хранении, изменяется их состав и снижается пищевая ценность. Хранение ТБ при —2° задерживает потемнение и снижение содержания витаминов. Применение герметич. тары снижает потери каротиноидов и аскорбиновой к-ты. Потемнение ТБ сопровождается снижением содержания аминного азота, сахаров, выделением воды, повышением содержания коллоидов, что свидетельствует о меланоидиновых р-циях. Ход этих р-ций зависит от влажности продукта и воздуха и условий термообработки и хранения. Сульфитация пасты перед сушкой повышает качество ТБ. Добавление к пасте аскорбиновой к-ты повышает пищевую ценность ТБ и несколько задерживает потемнение. ТБ следует завертывать в целлофан, не допуская воздушных прослоек, укупоривать в герметич. тару с применением вакуум-закатки и хранить при ~0°. Г. Новоселова

**36367. Проблемы микробиологии молочной промышленности.** Келлерман (Probleme der milchwirtschaftlichen Mikrobiologie. Kellermann Rolf), Milchwissenschaft, 1956, **11**, № 5, 163—169 (нем.) Обзор. Библ. 6 назв.

**36368. Переработка молока на Ямайке.** Чампион (Milk processing in Jamaica. Champion Harold), Food, 1956, **25**, № 298, 256—259 (англ.)

**36369. О питательности пастеризованного молока. Доклад на XIV съезде работников молочной промышленности скандинавских стран.** Натвиг (Den ernaeringsmessige verdi av pasteurisert melk. Foredrag på den XIV Nordiske Meierifolk-Kongress i Oslo. Natvig Haakon), Meieriposten, 1956, **45**, № 27, 525—532; № 28, 547—556 (норв.)

**36370. Сравнительные исследования содержания некоторых минеральных веществ и микроэлементов в молоке коров низменных и высокогорных местностей.** Шнейдер (Vergleichende Untersuchungen über den Gehalt an einigen Mineralstoffen und Spurenelementen in Tal- und Alpmilch. Schneider Hans), Schweiz. Milchzeitung, 1956, **82**, № 37; Wiss. Beil., 1956, **82**, № 36, 285—286 (нем.)

Проведено исследование содержания некоторых минер. в-в и микроэлементов в молоке коров хоз-ва, лежащего в долине, перед перегоном их в горы и через 4 недели после пребывания в горах высотой 1700 *м* над уровнем моря. Содержание Na в молоке коров, находившихся в горах, было выше, а K ниже, чем в молоке коров низменности. Содержание Ca в молоке коров на горах было немного выше, чем в долине. Различий в содержании Cl, P, Fe и Cu между ними не обнаружено. В. Никонова

**36371. Сухое обезжиренное вещество молока.** Леггатт (Solids-not-fat content of milk. Leggatt A. G.), Canad. Dairy and Ice Cream J., 1956, **35**, № 4, 31—32, 82 (англ.)

Приведены результаты анализов молока (М), проведенных в штате Онтарио в течение нескольких лет. Изучено влияние породы крупного рогатого скота (гольштинской, айрширской, джерсейской и гернзейской) на содержание в М жира и сухого обезжиренного в-ва и их соотношение. В пробах М в тот же день определяли содержание жира по методу Бебкокка и

общее содержание сухих в-в. Отклонения в содержании сухих в-в одинаковы для проб М от коров различных пород и от отдельных коров одной породы. Существует связь между содержанием сухих обезжиренных в-в и жира, однако она не является достаточно определенной для расчета одной величины по другой, за исключением случаев характеристики больших партий М. Л. Карунина

36372. **Летучие соединения, связанные с окисным запахом в обезжиренном молоке. Форсс, Понт, Старк** (The volatile compounds associated with oxidized flavour in skim milk. Forss D. A., Pont E. G., Stark W.). J. Dairy Res., 1955, **22**, № 1, 91—102 (англ.)

Пороки запаха и вкуса молока (М), возникающие в результате окислительных р-ций, обычно описываются как картонный, маслянистый, металлич. салистый или же в собирательном значении как окисный. Окисный запах, образующийся при попадании меди в М, имел два оттенка: маслянисто-металлич., обусловленный окислением жира, и запах картона. Последний резко выделялся при действии меди на обезжиренное М. Приведены результаты выделения и идентификации летучих соединений, вызывающих запах картона в М. Сепарированное М высокого качества, с содержанием жира $\leqslant 0{,}06\%$, пастеризовали 15 сек. при 73° и хранили при 2° в сосудах из нержавеющей стали с охлаждающей рубашкой. Для интенсивного образования окисного запаха в М добавляли аскорбиновую к-ту 20 *мг/л* и $CuCl_2$ 50 *мг/л*, считая на Cu. Явно выраженный запах картона обычно появлялся через 3 дня. После 4—7 дней хранения М подвергали двукратной дистилляции. Летучие соединения экстрагировали петр. эфиром. Экстракт просушивали над $Na_2SO_4$. После отгонки р-рителя оставалось $\sim 100$ *мг* масла с резким запахом картона. Идентификацию свободных соединений и их производных из сырого экстракта производили методом хроматографии на бумаге, глиноземе, силикагеле и в силикагелевых колонках с петр. эфиром, содержащим этиловый спирт. Из многих летучих соединений, экстрагированных из дистиллата обезжиренного М, идентифицированы: ацетон, ацетальдегид, *н*-гексанал, кротоновый альдегид и насыщ. альдегиды с 5—9 атомами С. Ацетальдегид и ацетон выделены также из нормального обезжиренного М.
А. Орлов

36373. **Применение некоторых антибиотиков в пищевой промышленности. II. Введение антибиотиков в коровье молоко (2). Хасида** (抗生物質の食糧工業への應用に關する研究.第2報.數種抗生物質の牛乳に對する應用.橋田度), 醱酵工學雜誌, Хакко когаку дзасси, J. Ferment Technol., 1953, **31**, № 1, 15—18 (японск.; рез. англ.)

При добавлении к сырому молоку 0,01% ауреомицина или террамицина оно сохраняется при 30° в течение 4 дней. При добавлении к пастеризованному молоку 0,02% пенициллина или 0,01% хлормицетина или такого же кол-ва ауреомицина или террамицина стойкость молока значительно повышается, оно может храниться при 30° в течение 15 дней. Часть I см. J. Ferment. Technol., 1952, **30**, 287. В. Новикова

36374. **Требования при ультравысокотемпературной стерилизации молока. Клегг** (The need for ultra-high-temperature sterilization of milk. Clegg L. F. L.), J. Soc. Dairy Technol., 1956, **9**, № 3, 95—105, discuss. 105—109 (англ.)

Обзорная статья по вопросам пастеризации, стерилизации и уперизации молока. Рассматриваются отдельные этапы технологич. процесса ультравысокотемпературной стерилизации, время, т-ра молока, мойка молочных бутылок и их стерильность, разлив молока в асептич. условиях. Библ. 27 назв. Н. Бойко

36375. **О химическом составе чала. [О питательной ценности верблюжьего молока и чала]. Григорьянц Н. Н.**, Вопр. питания, 1954, **13**, № 4, 41—42

36376. **О таре для молока. Дейвис** (We must eliminate glass in milk. Davies F. G.), Municip Engng, 1955, **132**, № 3420, 922 (англ.)

Рассматривается небьющаяся тара для молока: бутылки из парафинированного картона, политена и др. Кратко описана тара из водонепроницаемой бумаги в форме тетраэдра, изготовляемая машинами «Тетра-Пак», широко распространенная в Швеции. А. Орлов

36377. **Определение молочного сахара в обезжиренном сухом молоке. Шварц** (Über die Bestimmung des Milchzuckers in Magermilchpulvern. Schwarz K.), Dtsch. Lebensmitt.-Rundschau, 1956, **52**, № 8, 196—199 (нем.)

Определение лактозы (I) в обезжиренном сухом молоке (ОСМ) легче и быстрее всего производить поляриметрич. методом Шейбе (Scheibe, Z. analyt. Chem., 1901, **40**, 1; Z. Unters. Lebensmittel, 1902, **5**, 418) при условии, что объем осадка, выпадающего при осветлении р-ра, содержащего 10 *г* ОСМ в 100 *мл*, составляет 3 *мл*. Хим. метод Кольтгофф Буго (Kolthoff Bougault. J. Pharm. et Chim., 1917, **16**, 97, 313) дает такие же результаты. При исследовании р-ра, приготовленного добавлением 90 *мл* воды к 10 *г* ОСМ, результат следует умножить на 0,96 (а не на коэфф. Шейбе, равный 0,97). Приведенные в литературе данные содержания в ОСМ 49—51% **I** являются заниженными. Кол-во **I** в ОСМ составляет 53—55%. В. Никонова

36378. **Производство масла. Принципы действия различных маслоизготовителей. Бравер** (Het kneden van boter; het principe van verschillende kneedwerktuigen. Braver F. C. A. den), Zuivel, 1956, **62**, № 26, 537, 539, 540—541 (голл.)

36379. **Современные методы производства масла в Дании. Педерсен** (Moderne danske smørbehandlingsmetoder. Pedersen Aage H.), Meieriposten, 1956, **45**, № 30, 591—597 (дат.); № 31, 619—625 (норв.)

36380. **Радиохимическое изучение диффузионных процессов в масле и маргарине. Лагони, Мертен** (Radiochemische Untersuchungen über Diffusionsvorgänge in Butter und Margarine. Lagoni H., Merter D.), Kieler milchwirtsch. Forschungsber., 1956, **8**, № 1, 81—83 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

В углубления в верхней поверхности кубиков ($\sim 3{,}77$ *дм*$^3$) масла, полученного в обычном маслоизготовителе, в маслоизготовителе Альфа, и маргарина помещали 25 *мл* насыщ. р-ра $K_2S^{35}O_4$ с активностью $\sim 0{,}02$ *мкюри/мл* и оставляли при 20°. Величину диффузии ионов $S^{35}O_4^{2-}$ определяли по кол-ву имп./мин., перед измерением разрезая кубики продукта на слои параллельно верхней поверхности и производя измерения для пяти различных точек каждого слоя. За 4 месяца р-р $K_2S^{35}O_4$ диффундировал в масло, изготовленное в обычном маслоизготовителе, на глубину $\sim 10$ *мм*, в масло, изготовленное в маслоизготовителе Альфа, на 4 *мм* и в маргарин на $\sim 2$ *мм*. Е. Жданова

36381. **Изменения качества масла при хранении в упаковке, пропитанной антиоксидантами. Часть I. Машек** (Změny jakosti másla, skladovaného v obalech impregnovaných antioxycačními látkami. I část. Mašek Josef), Obaly, 1956, **2**, № 3, 75—79 (чеш.; рез. русс., англ.)

Обзор по применению эффективных и безвредных антиоксидантов при упаковке жиров и жиросодержащих пищевых продуктов. Библ. 37 назв. Г. Н.

36382. **О реакции Тортелли-Яффе при анализе масла. Черутти** (Sulla reazione di Tortelli-Jaffe nell'analisi del burro. Cerutti G.), Latte, 1953, **27**, № 12, 663—664; Ann. sperim. agrar., 1954, **8**, № 3, 747—750 (итал.; рез. англ.)

Описана р-ция Тортелли-Яффе: 5 *мл* расплавленного и отфильтрованного при 65° жира растворяют в 10 *мл* $CHCl_3$, в р-р добавляют 1 *мл* лед. $CH_3COOH$ и 2,5 *мл* 10%-ного р-ра Br в $CHCl_3$. Р-ция проверена на различных жирах. Обнаружено, что из всех исследованных жиров только коровье масло давало золотисто-желтое окрашивание, сохранявшееся в течение 72 час.; другие жиры (за исключением кунжутного масла), дающие эту же окраску, максимум через 12 час. окрашивались в бурый или в другие цвета. Р-ция может служить для определения фальсификации коровьего масла.
А. Марин

36383. **Изменение содержания лактозы в процессе производства сыра в зависимости от количества добавляемой воды.**— (De verandering van het melksuikergehalte van de wrongel door watertoevoeging bij de kaasbereiding.—), Zuivel, 1955, 61, № 9, 164—165 167 (флам.)

36384. **Созревание эдамского сыра в масле. Пелтола, Мялкки** (The curing of edam type cheeses in oil. Peltola Erkki, Mälkki Yrjö), Suomen kem., 1956, 29, № 3, 88—90 (англ.)

Разработан новый способ созревания эдамского сыра. Сыры весом 4,5—5 *кг* после посолки выдерживают в течение 30 дней в белом нефтяном масле. Затем вынимают из масла, обтирают и помещают на полки в подвале с влажностью 96% на одну неделю, затем для подсушивания поверхности переносят в подвал с влажностью 86% и хранят еще одну неделю. Сыры ежедневно переворачивают, т-ра подвала ~ 14°. Преимущества метода: снижение трудоемкости, простота регулирования т-ры масляной ванны и отсутствие необходимости регулирования влажности. Возможно изготовление сыров без корки при упаковке их после масляной ванны в пластич. пленку, вместо подсушивания на полках. Потеря веса сыров заметно снижается по сравнению с прежними методами.
Л. Карунина

36385. **Исследование физико-химических и бактериологических изменений моравского сыра. Ледабыл** (Studie fysikálně chemických a bakteriologických změn moravského bochníku. Ledabyl Karel), Průmysl potravin, 1956, 7, № 6, 287—288 (чеш.)

Описаны хим., реологич. и бактериологич. изменения моравского сыра в зависимости от времени созревания молока (0,1 час, 2 часа), продолжительности созревания сыра (14 дней и 1 месяц) и плотности сырной массы. Приведены 4 варианта состава молочнокислой закваски и оценки их качества. Указана зависимость качества сыра от кислотности сырной массы и содержания в ней растворимых белков.
Б. Адамец

36386. **Пороки шведского сыра, вызываемые деятельностью бетакокков. Ервик** (Av betakocker orsakad onormal jäsning i svensk ost. Järvik M.), Mejeritekn. medd., 1955, 16, № 1, 14, 16—20 (швед.)

36387. **Оценка качества молочных продуктов.**— (Bedømmelse av meieriproduktenes kvalitet.—), Meieriposten, 1955, 44, № 9, 176—180 (норв.)

Обобщен опыт изучения вкусов потребителей и методов оценки качества сыра в США, Англии и Канаде с целью устранения разнобоя в существующей терминологии и методах оценки и разработки единой балльной системы оценки сыра. В США, напр., считают достаточным иметь для оценки сыра 13-балльную систему вместо принятых в ряде стран многобалльных систем (35—45 баллов). См. также РЖХим, 1957, 3052.
Л. Кондратьева

36388. **Новый молочный завод в Скерневицах** (Nowy zakład mleczarski w Skierniewicach. Z. P.), Przegl. mleczarski, 1956, № 12, 19—21 (польск.)

36389. **Совершенствование способов мойки и дезинфекции в молочном деле. Лисбоа, Хопсон-Хилл** (The development of the dairy sanitant. Lisboa N. P., Hopson-Hill B.), Dairy Inds, 1955, 20, № 2, 127—133, 145 (англ.)

Об использовании для указанных целей хлорида алкилдиметиламмония или лактозана и бромида цетилтриметиламмония или цетримида.
Г. Титов

36390. **Новые стандарты на мясные и молочные продукты. Николаева А. В., Федулова З. М.,** Стандартизация, 1956, № 3, 56—58

Кратко изложены основные изменения, внесенные в ГОСТ в целях повышения требований к качеству продуктов, сокращения многосортности, уточнения отдельных показателей.
В. Гурни

36391. **Посмертные изменения в мясе и возможная связь их с нежностью, а также некоторые сравнительные показатели мяса телок, кастрированных и некастрированных быков, в том числе быков, которым вводился диэтилстилбестрол. Вербицкий, Кункле, Кейхилл, Детеридж** (Post mortem changes in meat and their possible relation to tenderness together with some comparisons of meat from heifers, bulls, steers, and diethylstilbestrol treated bulls and steers. Wierbicki Eugen, Kunkle L. E., Cahill V. R., Deatherage F. E.), Food Technol., 1956, 10, № 2, 80—86 (англ.)

Определяли нежность и биохимич. изменения мяса на 3-й и 13-й день после убоя. На 13 й день не наблюдалось значительной разницы в нежности мяса по половым группам животных. Мясо животных, прошедших гормонный откорм с введением диэтилстилбестрола методом имплантации, было жестче через 3 и через 13 дней после убоя и характеризовалось несколько большим содержанием оксипролина. Кол-во внутримышечного жира было наибольшее у телок и некастрированных быков и наименьшее у кастрированных. Исследование мраморности подтвердило, что внутримышечный жир является в большей степени половым признаком, чем самостоятельным показателем нежности мяса. При созревании мяса не увеличивается содержание небелкового азота и азота, растворимого в трихлоруксусной к-те. Кол-во экстрагируемого азота и азота, растворимого в К-цитрате, уменьшается. Это показывает, что диссоциация актомиозина на актин и миозин не является причиной увеличения нежности мяса. Актомиозин образуется при наступлении посмертного окоченения и возможно этим объясняется жесткость парного мяса. В период от 2 час. до 30 дней после убоя определяли кол-ва азота, экстрагируемого водой и буферным р-ром К-цитрата, pH и потери мясного сока при тепловой кулинарной обработке. Характер изменения этих факторов показывает наличие тесной связи между ними и нежностью мяса и подтверждает гипотезу, что посмертное созревание вызывается взаимодействием белков или ионов и белков, способствующим увеличению гидратации белков вареного мяса. Высказывается предположение, что нежность мяса, потери при варке и замораживании, способность восстанавливать влажность после обезвоживания связаны главным образом с гидратацией белков.
Г. Любовский

36392. **Сравнительное исследование мяса. V. Факторы, влияющие на величину йодного числа жира жировой и мышечной тканей крупного рогатого скота. Каллоу, Серл** (Comparative studies of meat. V. Factors affecting the iodine number of the fat from the fatty and muscular tissues of cattle. Callow E. H., Searle S. R.), J. Agric. Sci., 1956, 48, № 1, 61—73 (англ.)

Определено йодное число жира туш крупного рогатого скота в возрасте от 1 года до 12 лет. Жировые ткани содержали 28,3—96,7% жира, мышечные тка-

ни 1,3—14,2%. Жир из жировых тканей имел йодное число 34,0—69,0, а из мышечных тканей 45,9—73,2. При помощи корреляционного анализа изучена зависимость величины йодного числа от различных факторов. Получено ур-ние регрессии, вычислены коэфф. корреляции. Пред. сообщ. см. J. Agric. Sci., 1948, 38, 174. Г. Новоселова

36393. **Определение степени свежести мяса по количеству выделяемого аммиака. Попа, Лауреску** (Aprecierea gradului de prospeţime a cărnurilor prin dozarea amoníacului degajat. Popa G., Laurescu C.), Lucrările Sesiunii ştiinţ. Inst. agron. «N. Balcescu», 1955, 1, Bucureşti, 1955, 413—425 (рум.; рез. русс., франц.)

Количество $NH_3$ в экстракте мяса является показателем степени свежести говядины и свинины; оно значительно меньше кол-ва $NH_3$, содержащегося непосредственно в продукте, и составляет следующее соотношение: для свежего мяса 1 : 3,5, испорченного 1 : 2. В экстракте свежего мяса содержится $< 7$ *мг%* $NH_3$, что составляет по отношению к общему азоту мяса $< 2{,}5\%$, для мяса подозрительной свежести эти показатели соответственно составляют 7—25 *мг%* и 2,5—7,5%, для испорченного $> 25$ *мг%* и $> 7{,}5\%$. Кол-во общего азота в экстракте мяса остается без изменения или очень медленно возрастает при изменении свежести мяса; по-видимому, гнилостный распад мяса на первых стадиях порчи происходит за счет растворимых (экстрактивных) белков мяса. А. Прогорович

36394. **Быстрый объективный метод определения содержания свободной воды, степени обескровливания и кислотности мяса. Энгдаль** (Eine Schnellmethode zur objektiven Feststellung der Wässrigkeit, der Ausblutung und des Säuregrades beim Fleisch. Engdahl B. O.), Nord. veterinärmed., 1954, 6, № 4, 289—302 (нем.; рез. англ., швед.)

Указана недостаточность бактериологич. исследования, определения pH и органолептич. оценки вареного мяса для установления происхождения мяса от больных, переутомленных или подвергнутых вынужденному убою животных. Более показательными в этом отношении является выделение свободной воды, плохое обескровливание и степень кислотности мяса. Описан метод определения, не требующий никакой спец. аппаратуры, кроме мясного прессика, имеющегося во многих лабораториях. В отжатом на фильтровальную бумагу мясном соке кислотность определяется цветной р-цией с нитрациновым желтым, степень обескровливания — непосредственно по цвету отжатого сока, содержание свободной воды — по ее кол-ву. Л. Шапиро

36395. **Отравления мясом и мясопродуктами и их предупреждение. Бегановнч** (Trovanja ljudi mesom i mesnim preradevinama i predobrana. Beganovic A. H.), Veterinaria (Jugosl.), 1956, 5, № 1, 120—128 (сербо-хорв.; рез. англ.)

Обзорная статья. В. Г.

36396. **Мясное драже. Ряховский В. И.,** Тр. Алма-Атинск. зоовет. ин-та, 1956, 8, 237—242

Изучена возможность приготовления разнообразных диетич. продуктов из мясного фарша в виде драже. Порции фарша по 10—15 *г* округлой формы замораживали, помещали в дражеровочный аппарат и увлажняли яичным белком (40—50%-ный водн. р-р), неразведенной сывороткой крови или комбинацией этих увлажнителей. Увлажненное драже покрывали пшеничной мукой 30% или 72% до получения мучнистой сухой оболочки толщиной 2—3 *мм*. Готовое драже замораживали в холодильнике. Мясное драже, оболочка которого приготовлена с применением сыворотки крови или яичного белка, после варки по своему качеству лучше пельменей, приготовленных на пельменном аппарате. В. Гурни

36397. **Бактерицидное облучение. Новкович** (Baktericidna radijacija. Novkovic N.), Kemija u industriji, 1956, 5, № 11, 297—300 (сербо-хорв.)

Рассматривается возможность уничтожения микрофлоры УФ-облучением. Положительные результаты дает облучение мяса и колбас УФ-светом при 2537 Å. Г. Н.

36398. **Проблемы колбасного производства. Брюан** (L'industrie de la salaison et ses problèmes. Bruand P.), Rev. techn. ind. aliment., 1956, 4, № 36, 74—75, 126 (франц.)

36399. **Прибор для автоматического определения готовности колбас при варке. Беловол А. А.,** Сб. студ. работ. Моск. технол. ин-та мяс. и молоч. пром-сти, 1956, вып. 4, 17—18

Прибор представляет собой небольшой цилиндрич. стержень длиной 15—18 *мм*, диам. 6—8 *мм*, изготовленный из материала с малым коэфф. теплопроводности (напр., текстолита). Колпачок прибора изготовлен из алюминия, шарик — из легкоплавкого сплава. Питание прибора производится от осветительной сети через понижающий трансформатор. При варке колбас прибор вставляют в контрольный батон под углом 15—25° колпачком вниз. Шарик замыкает контакт и загорается контрольная лампочка. При достижении внутри батона т-ры готовности колбасы (68°) шарик расплавляется и падает вниз, электрич. цепь размыкается, контрольная лампочка гаснет. При повторной варке прибор вставляют в контрольный батон колпачком вверх; принцип действия прибора тот же. Вместо электрич. лампы можно поставить звонок. В. Гурни

36400. **Консервирование холодом яиц и битой птицы во Франции. Анке** (La conservation frigorifique des oeufs et des volailles en France. Anquez Michel), Rev. gén. froid., 1956, 33, № 11, 1142—1146 (франц.)

Приводятся данные о кол-ве яиц и битой птицы, производимых во Франции, и способах их консервирования холодом, представленные на 5 Национальный холодильный конгресс в Падуе. А. Емельянов

36401. **Обработка маслом — новый способ консервирования яиц. Кох** (Olejoyání — moderní způsob konservovaní vajec. Koch V. V.), Drůbežnictivi, 1956, 4, № 5, 71 (чеш.)

Яйца на короткое время погружают в мипер. масло типа А-10, нагретое до 100°. При этом скорлупа стерилизуется и покрывается тонкой пленкой масла, которая предохраняет яйцо от порчи и высыхания. Затем яйца можно хранить в холодильниках. Законсервированные яйца сохраняются в течение 6—9 месяцев. Производительность машины для обработки яиц 10 000 штук в час. На 360000 яиц расходуется 100 *кг* масла. Кол-во брака при хранении обработанных маслом яиц на 75% ниже, чем у яиц, хранящихся в холодильнике без обработки. Б. Адамец

36402. **Опыты по консервированию яичного желтка. Райбле** (Konservierungsversuche an Speiseeigelb. Raible K.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1956, 58, № 2, 100—104 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Исследовано действие борной, лауриновой, сорбиновой, салициловой, дегидрацетовой, бензойной, *n*-оксибензойной, *n*-хлорбензойной к-т Na-бензоата, метилового и этилового эфиров *n*-оксибензойной к-ты на развитие бактерий в свежем желтке куриного яйца, с добавлением и без добавления NaCl в аэробных и анаэробных условиях. Желток заражали чистыми культурами бактерий (5000 клеток на 1 *г* желтка) или вводили грязную воду, использованную для мытья яиц в скорлупе. Установлено, что для подавления роста бактерий в желтке без добавления NaCl

требуется 1,2% борной или бензойной, или сорбиновой к-т или 0,8% салициловой к-ты, прочие консерванты даже в конц-ии 2—3% не проявляли бактерицидных свойств. При добавлении к желтку 6% NaCl кол-во борной, бензойной, сорбиновой и салициловой к-т может быть снижено до 0,6%. Остальные консерванты, за исключением *п*-оксибензойной и лауриновой к-т, оказывали бактерицидное действие лишь при конц-ии 1—2%. В анаэробных условиях для сохранения стерильности желтка без NaCl необходимы те же конц-ии консервантов, что и в аэробных условиях; для желтка с NaCl конц-ии консервантов могут быть снижены до 0,2%. В. Гурин

36403. **Химические изменения в филе атлантической трески, обработанном нитритом, в связи с определением порчи. Вейси** (Chemical changes in nitrite-treated Atlantic cod fillets on relation to spoilage assessment. Vaisey E. B.), J. Fish. Res. Board Canada, 1956, **13**, № 4, 559—567 (англ.)

С целью выбора наиболее подходящего объективного показателя для установления бактериальной порчи обработанного различным кол-вом нитрита трескового филе определялось изменение содержания триметиламина, аминокислот, $NH_3$, тирозина, летучих к-т и нитрита в гомогенатах трескового филе, хранившихся при 3° в течение 10 дней. Для этой цели могут быть использованы три последних показателя и из них рекомендуется определение тирозина по методу Вуда и др. (Wood и др., J. Fish. Res. Board Canada, 1942, **6**, 53—62). Приведена техника отбора средней пробы и приготовления гомогената. С. Елманов

36404. **Успешное применение ауреомицина для консервирования рыбы. Махаффи** (Aureomycin approved for fish. Mahaffy R. U.), Canad. Fisherman, 1956, **43**, № 9, 34 (англ.)

Кратко описаны физ.-хим. изменения мышечной ткани рыбы, происходящие при хранении ее в охлажд. воде, во льду и в холодильниках. Обсуждаются результаты успешных опытов д-ра Тарра по консервированию рыбы ауреомицином (I): 1) хранение во льду, обработанном I; 2) хранение в морской воде с добавлением обработанного I льда. В. Гурин

36405. **Замораживание рыбного филе в плиточном аппарате. Даваль** (Congélation des filets de poisson par contact entre plaques froides. Daval René), Rev. gén. froid, 1954, **31**, № 10, 1087—1089, extrait de «La Peche Maritime», «La Pêche Fluviale et la Pisciculture», 1954, № 916 (франц.)

Описано быстрое и медленное замораживание рыбы, преимущества быстрого замораживания, принцип работы и варианты устройства аппарата для быстрого замораживания. И. Бинеман

36406. **Измерение температуры мороженой рыбы во время перевозки. Никол, Лоренс** (Temperature measurements on frozen fish during road transport. Nichol D. L., Lawrence J.), Mod. Refrig., 1956, **59**, № 702, 316—319 (англ.)

При помощи медно-константановых термопар проведены измерения т-ры воздуха и рыбы в различных частях автоконтейнера, загруженного мороженными блоками рыбы, упакованными в коробки из многослойного картона, в условиях перевозки в течение 24 час. при т-ре окружающего воздуха 10—38°. С. Елманов

36407. **Порча рыбопродуктов, обусловленная окислением жира. Часть I. Сушеная сельдь. Ивадарэ, Комаки, Мива, Киносита** (水產製品の油燒けについて.I, ミガキニシンについて. 岩垂亨, 駒木成, 三輪勝利, 木下惠智子), 水產廳,北海道區水產研究所研究報告, Суйсантё Хоккайдо-ку суйсан кэнкюсё кэнкю Хококу, Bull. Hokkaido Reg. Fish. Res. Lab., 1956, № 13, 61—65 (япон.; рез. англ.)

Изучены условия порчи сушеной сельди в процессе хранения при 20°. Для удлинения сроков хранения сельди испытаны антиоксиданты: сустан, линтон С и их смеси. Сельдь перед сушкой выдерживали в 0,01%-ном р-ре сустана в течение 2 час., в 0,25%-ном р-ре линтона С в течение 5 мин. и в смеси равных объемов этих р-ров в течение 1 часа. Антиоксиданты действовали положительно в течение первого месяца. Л. Кондратьева

36408. **Натриевая соль глутаминовой кислоты — новая вкусовая приправа. Клосек** (Glutaminian sodu — nowa przyprawa smakowa. Kosek Zofia), Techn. przem. spożwcz., 1956, **5**, № 3, 104 (польск.)

Разработан способ произ-ва Na-глутамата путем гидролиза под давлением казеина или глютена пшеницы 33—34%-ным р-ром HCl. Из гидролизата выделяют глутаминовую к-ту и переводят ее в Na-соль. Полученный мелкокристаллич. слегка кисловато-соленый белый порошок улучшает вкусовые качества мясных, рыбных и овощных концентратов и блюд. З. Фабинский

36409. **Натриевая соль глутаминовой кислоты. III. Шиллер** (Mononatriumglutamat. III. Schiller Karl), Stärke, 1955, **7**, № 9, 237—241 (нем.; рез. англ.).

Обзор производственных методов получения глутамата натрия: путем гидролиза пшеничной клейковины, из обезжиренной соевой муки, из белковых гидролизатов, прямым синтезом глутаминовой к-ты. Описано применение глутамата натрия в пищевой пром-сти и медицине. Описана методика колич. определения глутаминовой к-ты. Библ. 40 назв. Часть II см. РЖХим, 1956, 49122. Т. Сабурова

36410. **Производство и применение глутамата натрия. Нёйком** (Über die technische Herstellung und die Anwendung von Natriumglutamat. Neukom H.), Chimia, 1956, **10**, № 9, 203—208 (нем.)

Описаны свойства и распространение в природе глутаминовой к-ты. Подробно разобраны 2 варианта технологич. схемы получения Na-глутамата из клейковины пшеничной муки и из мелассы. Кратко рассмотрен синтез глутаминовой к-ты. Описаны физ.-хим. свойства Na-глутамата и его применение в пищевой пром-сти. Библ. 27 назв. В. Гурин

36411. **Чай и кофе. Бийо** (Le thé et le café. Billaud Simone), Bull. Soc. scient. hyg. aliment., 1956, **44**, № 1-3, 29—54 (франц.)

Обзорная статья о географич. распространении культуры чайного куста и кофейного дерева; произ-ве чая и кофе и хим. составе. Подробно рассмотрен состав зеленого чайного листа и кофейного семени, состав получаемых из них напитков чая и кофе, а также физиологич. свойства чая и кофе (роль кофеина). Библ. 103 назв. В. Гурин

36412. **Быстрый объемноаналитический метод определения кофеина в настое кофе. Пранге, Вальтер** (Maßanalytische Schnellbestimmung des Coffeins in Kaffeeaufgüssen. Prange G., Walther Helga), Z. Lebensmittel-Untersuch. und -Forsch., 1956, **104**, № 4, 261—266 (нем.)

5 *г* тонко размолотого кофе заливают 150 *мл* кипящей воды, закрыв колбу, выдерживают 10 мин. для образования настоя, перемешивают и фильтруют. После охлаждения фильтрата объем его доводят водой до 150 *мл*. 10 *мл* настоя переносят в делительную воронку, добавляют 0,5 *мл* 15%-ного NaOH, 20 *мл* $CHCl_3$ и встряхивают 1 мин. Хлороформенный слой отделяют и фильтруют. 10 *мл* фильтрата (= 5 *мл* настоя = 0,166 *г* кофе) переносят в выпарительную чашку на 20 *мл*, добавляют 5 *мл* воды и выпаривают $CHCl_3$, над пламенем бунзеновской горелки. В тигель для отсасывания с пористым дном вносят последова-

тельно 2 *мл* 16%-ной $H_2SO_4$, 2 *мл* 0,1 н. $J_2$ и охлажд. водн. р-р кофеина, остатки которого извлекают из выпарительной чашки при помощи 1 *мл* воды. Осадок периодидкофеина отсасывают через 1 мин. и в течение 2 мин. протягивают через него воздух. Осадок растворяют в 25 *мл* $CH_3OH$ и р-р медленно отсасывают. Тигель промывают 25 *мл* воды. Желтый водно-метаноловый р-р титруют 0,01 н. тиосульфатом при индикаторе крахмале. На титрование расходуют ~ 4—6 *мл* тиосульфата. Длительность определения 30 мин. В. Гурни

**36413. Исследование химического состава чаев Бельгийского Конго с точки зрения классификации. Копе, Яммар, Переманс** (Recherches de normes chimiques en vue de la classification des thés du Congo belge. Copet A., Jammar M., Peremans L.), Bull. agric. Congo Belge, 1956, 5, № 3, 545—551 (франц.; рез. флам.)

Листовые чаи имеют в среднем следующий хим. состав: влажность максим. 6%, экстрактивные в-ва миним. 35%, общая зола (З) 5—7%, зола, нерастворимая в к-те (НЗ), максим. 4%, отношение НЗ/З миним. 50%, клетчатка максим. 20% (зольность и клетчатка рассчитаны на сухое в-во). По хим. составу эти чаи аналогичны лучшим индийским чаям. В. Гурни

**36414. Чай. Фроман** (Tea. Frohman J. Phillips), Med. Ann. District Columbia, 1956, 25, № 6, 320—324, 356 (англ.)

На основе хим. состава чая (содержание кофеина, таннидов, витаминов C, $B_2$ и PP, минер. и ароматич. в-в) рассмотрено значение напитка для взрослого здорового и выздоравливающего человека, а также в детском питании. Библ. 10 назв. В. Гурни

**36415. Стандарт для нерастворимых в кислоте зольных веществ чая. Митра, Мукерджи** (Standard for acid-insoluble ash of leaf-tea. Mitra S. N., Mukherjee D. K.), J. and Proc. Instn Chemists (India), 1956, 28, № 2, 150—152 (англ.)

Постановление о запрещении фальсификации пищевых продуктов 1954 г. (Индия), установившее верхний предел содержания нерастворимой в к-те золы чая в 1%, может быть распространено лишь на торговые сорта напитка, изготовленные из чайной пыли. На основе 50 анализов листовых сортов чая доказано, что кол-во зольных в-в, нерастворимых в разб. HCl, для этих сортов должно быть $\leqslant 0,5\%$ (в пересчете на сухое в-во). В. Гурни

**36416. Ферментация венгерских сортов табака при пониженной их влажности. Грашшели** (Magyar dohányok fermentálása csökkentett nedvességtartalom mellett. Grasseli Miklós), Elelm. ipar. 1955, 9, № 4, 105—110 (венг.; рез. русс., нем., англ.)

Из-за недостатка помещений для сушки табак, поступающий на венгерские ф-ки, имеет повышенную и сильно колеблющуюся влажность. При предварительной подсушке табака с немедленной упаковкой в кипы и направлением кип. с т-рой 38—42° на ферментацию в течение 200 час. отходы произ-ва и суммарный расход энергии снижаются, исключается одна сортировка табака, улучшается качество продукции. Г. Юдкович

**36417. Цвет соевого соуса. 3. Вещества, увеличивающие интенсивность цвета соевого соуса. 4. Влияние фурфурола на цвет соевого соуса. 5. Влияние редуктона на цвет соевого соуса. 6. Пигмент соевого соуса. Омата, Уэно, Накагава** (醬油の色に關する研究 第3報 醬油の色を濃厚する物質に就て. 第4報. Furfural の醬油着色に及ぼす影響. 第5報. Reductone の醬油着色に及ぼす影響に就て 第6報. 醬油色素に就て. 大亦正次郎, 上野照雄, 中川泰), 日本農藝化學會誌, Нихон ногэй кагаку кайси, J. Agric. Chem. Soc. Japan, 1955, 29, № 2, 165—168; № 3, 215—219; № 4, 251—256, 256—260 (япон.; рез. англ.)

*3.* Исследована эфирная вытяжка из соевого соуса. В виде 2,4-динитрофенилгидразонов выделены карбонильные соединения, повышающие интенсивность цвета соевого соуса. При помощи хроматографии на бумаге и на колонке выделены 13 альдегидов и 4 кетокислоты, из них идентифицирован ацетальдегид, предполагается присутствие кротонового альдегида, диацетила и левулиновой к-ты.

*4.* Спектрофотометрически изучена динамика фурфурола (I) в процессе ферментации соевого соуса и его влияние на цвет соуса. Содержание I несколько снижалось на последней стадии ферментации и повышалось при пастеризации. Содержание оксиметилфурфурола и метилфурфурола непостоянно. Метилфурфурол образуется при пастеризации. Присутствие I усиливало потемнение соевого соуса, которое нельзя объяснить простыми р-циями фурфурол-аминокислота и фурфурол-альдегид.

*5.* Изучено влияние редуктона на цвет соевого соуса. В процессе ферментации соуса значительно изменялось содержание аскорбиновой к-ты, присутствие которой влияло на цвет соуса. Аскорбиновая или дегидроаскорбиновая к-ты, реагируя с аминокислотами соуса, образуют окрашенные в-ва. Особенно велика реакционная активность тирозина, которая повышается в присутствии Fe.

*6.* Хроматографически на бумаге и на колонке и спектрофотометрически исследованы кислотный и основной компоненты пигмента соевого соуса, изменения их содержания в процессе ферментации и хранения соуса и механизм образования пигмента. Содержание кислотного компонента доминирует и быстрее нарастает; он образуется при взаимодействии гексоз или пентоз и аминокислот, причем наиболее велика реакционная активность пентоз и лизина. Компонент основного характера образуется при взаимодействии ксилозы и лейцина.

Часть 2 см. РЖХим, 1957, 21509. Г. Новоселова

**36418. Исследование майонеза с учетом определения составных частей яйца. Зутер, Хадорн** (Die Untersuchung von Mayonnaise mit spezieller Berücksichtigung der Eibestandteile. Suter H., Hadorn H.), Mitt. Gebiete Lebensmitteluntersuch. und Hyg., 1956, 47, № 3, 205—215 (нем.; рез. англ., франц.)

На образцах майонезных смесей, изготовленных в лаборатории, разработана методика определения: 1) воды (навеску 2—4 *г* с кварцевым песком высушивали 1,5—2 часа при 103°); 2) жира (высушенную навеску экстрагировали эфиром 4 часа, последний отгоняли, остаток сушили при 103°); 3) белковых в-в яичного желтка (по кол-ву лецитинфосфорной к-ты в соответственно подготовленной и озоленной навеске при использовании реактива Лоренца); 4) белковых в-в яичного белка (по разности между общим кол-вом белковых в-в (метод Кьельдаля) и кол-вом белковых в-в яичного желтка); 5) летучих к-т, в частности $CH_3COOH$ (титрованием 0,1 н. NaOH), 6) крахмала, обнаруженного в одном из образцов продажного майонеза (модифицированным методом Феллепберга). Анализом 4 образцов продажного майонеза установлено, что кол-во жира в них соответствует нормам. В. Гурни

**36419. О подкрашивании пищевых продуктов. Бенк** (Betrachtungen über das Färben von Lebensmitteln. Benk E.), Riechstoffe und Aromen, 1956, 6, № 9, 286—289 (нем.)

Обзор. Библ. 6 назв. В. Г.

**36420. К теме «Пищевые красители». Замечания к статье Шмидта. Беккер** (Zum Thema «Lebensmittelfarbstoffe. Bemerkungen zu dem Aufsatz von Dr.

A. Schmidt. Becker Günther), Dtsch. Lebensmitt. Rundschau, 1956, 52, № 6, 146—147 (нем.)
См. РЖХим, 1956, 41837. В. Гурни

36421. **Изучение ферментативного процесса обработки стручков ванили. Бродрик** (The science of vanilla curing. Broderick James J.), Food Technol., 1956, 10, № 4, 184—187 (англ.)
Критический разбор существующих производственных способов ферментативной обработки ванильных стручков (С) и обзор эксперим. работ по данному вопросу. Сделан вывод, что С следует снимать с дерева не раньше того, когда пожелтеет их кончик, так как данная стадия зрелости соответствует наибольшей активности ферментов. Механич. обработка С (надрезание или царапанье иголкой) должна обеспечивать тесный контакт ферментов с глюкозидами. На основе эксперим. данных можно предположить, что нагревание С в воде при 60—80° дает положительные результаты. Показано, что наиболее благоприятное отпотевание плодов протекает в присутствии $O_2$, некотором наличии света при 38° или несколько выше. Т. Сабурова

36422. **Изучение ускоренного метода ферментативной обработки стручков ванили. Бродрик** (A preliminary investigation of the quick curing of vanilla beans. Broderick James J.), Food Technol., 1956, 10, № 4, 188—189 (англ.)
В лабор. условиях проверен ряд методов ускоренной обработки небольших кол-в стручков ванили, имевших слегка пожелтевшие кончики или полностью зеленых. Наилучшие образцы кристаллич. ванили с прекрасным ароматом получены при следующем методе обработки: бланширование в воде 2. мин. при 65°, резка стручков на кусочки длиной 6—9 *мм*, обертка в вощеную бумагу и хранение в закрытой банке 28 час. при 38°, хранение 48 час. при 38° в развернутом виде, последующая выдержка при 38° в течение 6 месяцев для окончательного развития присущего ванили аромата. Т. Сабурова

36423. **Вопросы законодательного ограничения применения консервантов в пищевой промышленности. Бенк** (Lebensmittelrechtliche Fragen bei Konservierungsmitteln. Benk E.), Riechstoffe und Aromen, 1956, 6, № 12, 379—381 (нем.)

36424. **Проблема антисептиков в пищевой промышленности. Эккаут** (Le problème des antiseptiques dans les industries alimentaires. Eeckhaut B. G.), Petit j. brasseur, 1955, 63, № 2570, 770—776; Fermentatio, 1955, № 6, 265—278 (франц.)
Изложены соображения, направленные против применения антисептиков в пищевой пром-сти. Указывается, что некоторые из них разрушают в организме витамины: борная к-та действует на витамин $B_6$, сульфиты — на витамин $B_1$, салициловая к-та препятствует образованию пантотеновой к-ты. Некоторые антисептики нарушают деятельность ферментов (фтористые, сернистые соединения и др.). Отмечается, что антисептики подавляют развитие полезной микрофлоры кишечника. Указывается, что применение антибиотиков в качестве консервантов недопустимо, так как в результате развиваются формы микроорганизмов, устойчивые по отношению к данным антибиотикам, и медицина теряет могучее средство борьбы с патогенными микробами. Т. Сабурова

36425. **О применении эфиров *n*-оксибензойной кислоты для консервирования пищевых продуктов. Забаличка** (Über die Zulassung der *p*-Oxybenzoesäureester für die Lebensmittelkonservierung. Sabalitschka Th.), Dtsch. Lebensmit.-Rundschau, 1956, 52, № 5, 105—110 (нем.)
Сведения о применении этилового, пропилового и бутилового эфиров *n*-оксибензойной к-ты для консервирования пищевых продуктов на основе соответствующих официальных распоряжений в различных странах (ГДР, Японии, Югославии, Норвегии, Португалии, РНР, Швеции, Швейцарии, Чехословакии, ВНР). Указана дозировка каждого из эфиров для консервирования отдельных видов продуктов. Библ. 18 назв. В. Гурни

36426. **Роль клеящих веществ при упаковке пищевых продуктов. Каган** (The role of adhesives in food packaging. Kagan J. J.), Food in Canada, 1954, 14, № 9, 29—31, 36 (англ.)
Рассмотрены неорганич. и органич. клеящие в-ва, естественные и искусств. смолы, их преимущества, недостатки и промышленное применение. Декстриновые клеи благодаря высокой растворимости и быстрому схватыванию находят применение при упаковке пищевых продуктов. Целлофан, плиофильм, полиэтилен используют при упаковке машинами с производительностью 40—100 пакетов в 1 мин. Большинство упаковочных пленок пригодно для горячего склеивания. Влаго- и термоустойчивые синтетич. смолы применяют для упаковки замороженных пищевых продуктов. Л. Крысанова

---

36427 П. **Прибор для улучшения качества муки озоном, получаемым при тихих разрядах переменного тока высокого напряжения. Мау, Гуккес** (Vorrichtung zur Veredelung von Mehl unter Anwendung von mittels stiller Entladungen hochgespannten Wechselstroms erzeugtem Ozon. Mau Heinrich, Guckes Emil). Пат. ФРГ 938302, 26.01.56
Для ускорения созревания и отбеливания муки предлагается прибор, при помощи которого получают тихие разряды переменного тока высокого напряжения, благодаря которым образуется озон из воздуха, обогащенного $O_2$. Прибор состоит из трубки, проходящей внутри нее проволоки, являющимися электродами. Приводится схематич. чертеж. А. Емельянов

36428 П. **Способ и аппарат для приготовления панировочной муки. Фельбер** (Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Paniermehl. Felber Norbert). Пат. ФРГ 941462, 12.04.56
Для получения муки однородного качества выпекают хлеб без корок в печи с одновременным нагревом током высокой частоты и ИК-лучами. Готовый хлеб измельчают фрезой, полученную крошку поджаривают при встряхивании в течение 20—25 мин. Аппарат для приготовления муки состоит из оси с фрезой, приводимой в движение мотором подающего хлеб механизма, расположенного под фрезой, встряхивающего стола для завихрения и транспортирования хлебной крошки, которая высушивается и поджаривается рядом расположенных над столом электродов, образующих ВЧ-поле, и находящихся под столом источников тепловых лучей. Фрезу можно применять с различным кол-вом и формой зубьев или в виде рифленого валка. А. Емельянов

36429 П. **Производство хлебопекарных дрожжей. Уотсон** (Production of baker's yeast. Watson G., H. R.) [Backhefe Ges.]. Англ. пат. 739702, 2.11.55
Сначала получают посевные дрожжи (Д) в среде при pH 2,5—4,0 без одновременного образования спирта; сусло сепарируют и посевные Д подвергают заторможенному размножению при 12—21° с прибавлением небольших кол-в питательной среды и при слабой аэрации; затем проводят нормальное размножение для получения товарных Д. Во второй стадии производственного цикла в качестве тормозящих мер применяется низкая т-ра брожения (12—21°); малое кол-во питательной среды, в особенности мелассы (М); слабая аэрация; воздерживаются также от прибавок азотистых в-в и фосфатов. Разводку чистой культуры ведут на малом кол-ве сахара или М при

интенсивной аэрации и при pH 2,5—3,0; перед началом размножения посевных Д может быть применена также обработка в малых конц-иях в-вами, неблагоприятствующими росту Д, напр. формалином или ацетальдегидом при pH 3,5—4,0. Пример: посевные Д получают из 300 *кг* чистой культуры Д и 1500 *кг* М, при сильной аэрации, чтобы не было спиртового брожения. Эти Д используют для дальнейшего сбраживания 2000 *кг* М при начальной т-ре 12° с прибавлением по 150 *кг* М и при слабой аэрации (10—15 $м^3$ воздуха на 1 $м^3$ жидкости в час), постепенно т-ру повышают до 21° и увеличивают приток М с 150 *кг* до 300 *кг* в час, прибавляют также по 10 *кг* сернокислого аммония и 2 *кг* $P_2O_5$ в час. После этого процесс размножения ускоряется, 5500 *кг* М сбраживается при нормальной т-ре брожения (26—30°) и завершается в течение 8—9 час., приток М увеличивается от 600 до 800 *кг* в час, добавки солей аммония и фосфатов возрастают от 40 до 55 *кг* и от 6 до 10 *кг* (по $P_2O_5$) в час соответственно, аэрация проводится настолько интенсивно, чтобы к концу брожения свободный спирт отсутствовал. В результате размножения получается 8200 *кг* товарных Д. С. Светов

**36430 П. Продукт для улучшения брожения теста при изготовлении хлеба** (Produit destiné à l'amélioration de la fermentation panaire) [Société civile d'étude et de recherches alimentaires et panaires (SCERAP)]. Франц. пат. 1108041, 9.01.56

Предлагается добавлять к тесту продукт, представляющий смесь поверхностноактивных жировых в-в с углеводами (лактоза, глюкоза, маннит) в соотношении: 20—60% растительных масел и 20—70% углеводного комплекса. Жиры делают поверхностноактивными добавлением моностеарата глицерина. Указанная смесь допускает добавление до 25 вес. % воды. Пример. Смешивают (в %) растительное масло 32; глюкозу 25,75; лактозу 9; маннит 0,250; моностеарат глицерина 12, воду 21. Смесь углеводов добавляют к смеси масла с моностеаратом. После получения однородной смеси добавляют к ней воду. В таком виде продукт вводят в тесто при замешивании в кол-ве 1,5% к весу муки. А. Емельянов

**36431 П. Продукт для улучшения брожения теста при изготовлении хлеба** (Produit permettant d'améliorer la fermentation panaire) [Société civile d'étude et de recherches alimenataires et panaires (SCERAP)]. Франц. пат. 1108040, 9.01.56

Для подавления нежелательной микрофлоры и создания благоприятных условий для роста бактерий молочнокислого и уксуснокислого брожения при брожении теста предлагается добавлять к муке смесь, состоящую из лактозы, глюкозы, маннита и небольшого кол-ва аскорбиновой к-ты или ее эфира, или алифатич. спирта, или *н*-дигидрогваяретовой к-ты. Оптимальное соотношение (в %): лактозы 60—75, глюкозы 20—30; маннита 0,8—2; указанную смесь добавляют к пшеничной или бобовой муке в кол-ве до 30%. Полученную смесь прибавляют к хлебопекарной муке в кол-ве 1—3%. Пример: смешивают (в %): бобовой муки 78, пшеничной муки 10, лактозы 9, глюкозы 2,7, маннита 0,2; аскорбиновой к-ты 0,10. Полученную смесь добавляют к муке в кол-ве 3%. А. Емельянов

**36432 П. Способ изготовления молочного шоколада. Хельквист, Кемпбелл** (Verfahren zur Herstellung von Milchschokolade. Hällqvist Bror Knut, Campbell Liss Olof Jan) [Svenska Mjölkprodukter Aktiebolag]. Пат. ФРГ 941170, 5.04.56

Патентуется способ произ-ва молочного шоколада, содержащего сухое молоко (М). В случае использования М, высушенного методом распыления, содержащийся в нем воздух, заполняющий поры частиц, при большом его содержании препятствует правильному распределению жира и затрудняет вальцевание шоколада. Поэтому частицы сухого М должны иметь пористость в среднем ⩽10 об.%, а еще лучше ⩽5 об.%. Пример: При произ-ве молочного шоколада, содержащего 11,24% какао-порошка, 28,5% сухого М, 46,74% сахара и 13.5% какао-масла и изготовленного с М, высушенным на вальцевой сушилке, и с М, высушенным методом распыления, содержащим ⩽ 5,5% воздуха, вальцевание в обоих случаях протекает нормально, стойкость готового шоколада одинакова, а вкусовые качества в последнем случае даже улучшены. В случае применения обычного М распылительной сушки (с повышенным содержанием воздуха) вальцевание затруднено, а иногда невозможно. А. Фремель

**36433 П. Приготовление имбиря в сахаре. Ямамото** (生薑砂糖漬製造方法・山本哲司), Япон. пат. 3029, 4.05.55

Свежий или сушенный имбирь (И) помещают в р-ритель, затем после удаления горького привкуса (особенно сильного во внешнем слое и более слабого внутри ядра) его извлекают, режут и снова помещают в тот же р-ритель для восстановления горького привкуса, равномерного по всему сечению ядра. После этого И кипятят в сахарном сиропе и посыпают сахарной пудрой. В качестве р-рителя применяют ацетон, сложные и простые эфиры и спирты. Приготовленный таким образом И не имеет излишней горечи, но полностью сохраняет свой аромат. Пример: выдержанный 2—3 дня на солнце И помещают на 30—60 мин. в горячий спирт (80—90°), затем извлекают, режут и снова на 5—6 мин. опускают в тот же, но уже охлажд. спирт. После этого И кипятят в сахарном сиропе (20° Bè) в течение 10 час., перекладывают в другой сироп (30° Bè) и кипятят 10 час., затем снова перекладывают в третий кипящий сироп (38° Bè) и быстро извлекают, после чего посыпают сахарной пудрой. В. Гужавин

**36434 П. Способ стерилизации полых предметов УФ-лучами и озоном, образующимся при этом облучении** (Procédé de stérilisation d'objets creux à l'aide de rayons ultra-violets et de l'ozone produit par cette irradiation) [N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken]. Франц. пат. 1108931, 19.01.56

Полые предметы, подлежащие стерилизации, напр. консервные банки, помещают на транспортер, над которым расположены ртутные лампы (длина волны 1800—3000 А). Устанавливают такую скорость движения транспортера, чтобы при прохождении через камеру облучения воздух в полых предметах нагревался до ⩾80°. Охлаждение воздуха в камере облучения производят при помощи охлаждающей жидкости, циркулирующей в двойных стенках камеры. Приводится схематич. чертеж установки. А. Емельянов

**36435 П. Приготовление стабилизатора для мороженого. Сионоя, Хара** (アイスクリーム安定剤製造法・鹽谷弘，原實)，鴨川化工株式會社. Камогава Како Кабусики Кайся]. Япон. пат. 3031, 4,05.55

Патентуется в качестве стабилизатора для мороженого смесь солей щел. металлов альгиновой к-ты, казеина и три-натрийфосфата (I), обладающая высокой эмульгирующей, пенообразующей и стабилизирующей способностью, хорошо растворимая в воде и молоке. Для приготовления ее к 50—70 ч. геля альгиновой к-ты добавляют соответствующее кол-во Na-карбоната, 1—3 ч. I и 1—4 ч. казеина. Однородную смесь сушат в спец. аппарате. Пример: смешивают 70 *кг* геля альгиновой к-ты (влажность 90%) и 2,1 *кг* Na-карбоната. В массу добавляют 1 *кг* I и 2 *кг* казеина и снова смешивают до получения однородной пасты, которую сушат в аппарате и измельчают. Получают 10 *кг* патентуемой смеси. В. Гужавин

**36436 П. Способ и устройство для увлажнения и копчения мясных и рыбных продуктов. Брюммендорф** (Verfahren und Vorrichtung zum Schwitzen und Räuchern von Fleisch- und Fischwaren. Brümmendorf Ludwig). Пат. ФРГ 936614, 15.12.55

Патентуется способ и устройство, в котором приток пара в коптильную камеру (КК) и охлаждение ее осуществляются попеременно автоматически посредством термостата. После загрузки продуктов в КК через трубопровод впускают пар для достижения оптимальной требуемой т-ры (напр., 27°). В этот момент установленный на заданную т-ру термостат замыкает цепь тока; последний, пройдя через катушку электромагнита, закрывает магнитный клапан (МК) паропровода и одновременно открывает МК водяного трубопровода. При снижении т-ры в КК ниже заданной термостат размыкает цепь тока и МК паропровода открывает доступ пару, а МК водяного трубопровода закрывает доступ воде. В КК имеется охлаждающая полая стена. Горизонтальный трубопровод для воды заканчивается в верхней части этой стены поперечной трубкой, имеющей множество мелких отверстий. Вода из этих отверстий орошает внутренние поверхности стены. Внизу полая стена переходит в отводную трубу, через которую удаляется использованная вода. Над или под охладителем расположен вентилятор, обеспечивающий циркуляцию воздуха в КК. В. Гурни

**36437 П. Полухимический способ ферментации соевого соуса. Хино, Ивасита** (Semichemical fermentation of soybean sauce. Hino Tetsuo, Iwashita Seishichi) [Ajinomoto Co.]. Япон. пат. 3249, 5.06.54 [Chem. Abstrs, 1955, 49, № 10, 7186 (англ.)]

Водный р-р (5 $м^3$), содержащий 1,2% азота аминокислот, 400 *кг* NaCl и 250 *кг* глюкозы, в сосуде для брожения суспендируется с 750 *кг* культуры гриба *Aspergillus*. Р-р сбраживается в течение 1 месяца при периодич. перемешивании. Р. Токарева

**36438 П. Сухой препарат низина** (Dry nisin preparation) [Aplin & Barrett, Ltd]. Англ. пат. 738655, 19.10.55

Сухой препарат низина для введения в пищевые продукты (сыр, хлеб, колбаса, мясные бульоны и др.) с целью подавления вызывающих порчу микроорганизмов (*Clostridium botulinum* и *Clostridium welchii*) готовят высушиванием низинсодержащих жидкостей, в состав которых входят также твердые пищевые адсорбирующие в-ва (свернувшееся молоко, сырная масса, сыр, мясная или рыбная мука, крахмал, пшеничная, кукурузная, соевая, рисовая или гороховая мука). В качестве низинсодержащей жидкости может быть культура низинобразующих бактерий в цельном или обезжиренном молоке, предварительно нагретом $> 100°$. Образовавшийся сгусток белка отделяют от сыворотки, последнюю сгущают при пониженном давлении и после этого в нее вводят ранее отделенный сгусток белка, и смесь сушат способом распыления. По другому способу молоко, свернувшееся в результате развития низинобразующих бактерий, доводят до pH 3 и мгновенно нагревают до т-ры $\geqslant 90°$, сгусток отделяют, а сыворотку сгущают при пониженном давлении и затем сушат способом распыления с пшеничной мукой. Е. Жданова

---

См. также: Общие вопросы: питательная ценность 11444Бх, 11450Бх, 11456Бх. Зерно: хим. состав пшеницы 10915Бх; белки клейковины пшеницы 11508Бх. Плоды и овощи: питательная ценность 10916Бх, 10931Бх, 10954Бх, 11517Бх; определение аскорбигена 10382Бх; повышение урожая плодов 34998; хранение 11519Бх, 11520Бх; осветление плодовых соков 11525Бх; влияние инсектицидов 34964. Молочная пром-сть; питательная ценность молока 10695Бх, 11452Бх, 11453Бх; применение электрофореза для характеристики белков молока 10392Бх; питательная ценность обезжиренного сухого молока 11454Бх. Рыбная пром-сть: питательная ценность рыб 10615Бх, 10626Бх; хим. консервирование 11524Бх. Кофе 11522Бх. Глутаминовая к-та 35526

## КОЖА. МЕХ. ЖЕЛАТИНА. ДУБИТЕЛИ. ТЕХНИЧЕСКИЕ БЕЛКИ

Редактор *О. В. Матвеева*

**36439. Четвертая конференция Международного союза обществ химиков-кожевников. Панкхерст** (International union of leather chemists' societies (fourth conference), Pankhurst K. G. A.), Nature, 1955, 176, № 4482, 587—588 (англ.)

Конференция обсудила современные представления о структуре коллагена, а также вопросы, связанные с физ.-хим. свойствами кожи, химией процессов дубления и крашения кожи. С. Басс

**36440. Устранение отдушистости и жесткости свиных хромовых кож. Скловский М. М.,** Легкая пром-сть, 1955, № 10, 32—33

В возникновении отдушистости большую роль играет интенсивное действие щелочей на голье в процессе золения. Для устранения жесткости свиной хромовой кожи требуется усиленный предварительный раззол сетчатого слоя в огузочной части перед общим золением, причем необходимо повысить конц-ию $Na_2S$ в намази до 80—100 *г/л* и удлинить пролежку намазанных шкур до 12—18 час. Это даст возможность сократить мягчение, так как длительное мягчение чрезвычайно сильно действует на голье, особенно на сосочковый слой, и приводит к появлению отдушистости. Для получения равномерной толщины в готовой коже в процессе двоения необходимо несколько увеличивать толщину полы по сравнению с толщиной хребтовой линии. Это достигается применением конусообразного рифленого вала, диаметр которого по краям на 1 *мм* меньше диаметра центральной части вала. Р. Колчина

**36441. Уменьшение расхода хрома при производстве свиной термоустойчивой стелечной кожи. Рабинович Ф. И., Олейник Н. Н.,** Науч.-исслед. тр. Укр. н.-и. ин-та кож.-обув. пром-сти, 1955, сб. 7, 62—70

Для получения термоустойчивой стелечной кожи из свиных шкур была разработана методика, по которой термоустойчивость достигается применением формиатных хромовых комплексов. Недостатком этой методики был большой расход $Cr_2O_3$ (1,2%). Термоустойчивую свиную стелечную кожу можно получить при расходе $Cr_2O_3$ 0,5—0,6%, вводя в пикель муравьиную к-ту. При этом в растительном дублении можно использовать до 20% (от общего расхода таннидов) сульфитцеллюлозного экстракта. Наполнение производят смесью 6% (от веса голья) $MgSO_4$ и 7,5% сульфитцеллюлозного экстракта. Этот вариант методики проще и менее трудоемок, чем единая методика и дает кожу с хорошей термоустойчивостью. Р. Колчина

**36442. Влияние окиси хрома на свойства подошвенной кожи. Метелкин А. И., Сучков В. Г.,** Легкая пром-сть, 1955, № 9, 26—29

Изучено влияние степени хромирования при комбинированном методе дубления на свойства подошвенной кожи. Установлено, что увеличение дозировки $Cr_2O_3$ при хромировании подошвенных кож с 0,6 до

1,2% (от веса голья) повышает износостойкость, коэфф. дубности и несколько увеличивает выход кожи по весу и толщине. Увеличение расхода $Cr_2O_3$ выше 1,2% нецелесообразно, так как в процессе растительного дубления происходит значительное вымывание $Cr_2O_3$ из хромированного полуфабриката и, кроме того, снижается стойкость кожи. Р. Колчина

36443. **Особенности дубления голья хромовым экстрактом, приготовленным из монохромата натрия. Курайтис С. А.,** Легкая пром-сть, 1955, № 10, 39—41

Хромовый экстракт (ХЭ), приготовленный из монохромата натрия, содержит большее кол-во сульфата, в результате чего в процессе дубления под влиянием гидролиза происходит образование анионных комплексов и внедрение ионов $SO_4^{2-}$ в комплекс. Повышение основности усиливает образование нейтр. и анионных комплексов, что замедляет процесс дубления. При дублении ХЭ с основностью 42% и выше появляется стяжка лицевого слоя. Для правильного проведения процесса дубления ХЭ из монохромата натрия необходимо контролировать конц-ию $Cr_2O_3$ через 5 мин. после заливки ХЭ. Основность приготовленного ХЭ должна быть не выше 26—28% для голья овчины и свиного и не выше 36—38% для голья яловой группы и козлины. Это позволит улучшить качество готового товара, устранить стяжку лицевого слоя и ускорить процесс. Р. Колчина

36444. **Исследование хромового дубления. Нейтрализация хромовой кожи. Наюдамма, Тейс** (Studies in chrome tanning. Neutralisation of chrome tanned leather. Nayudamma Y., Theis R.), J. Soc. Leather Trades' Chemists, 1955, 39, № 8, 239—251 (англ.)

В выдубленных образцах, содержащих различные кол-ва солей хрома, путем добавления щелочи устанавливали определенную величину pH (1,4—9,5). Связанная белком к-та полностью удаляется при нейтрции до pH 4,0 без разрушения хромовых комплексов. При pH 4,0—4,5 хромовые комплексы вполне устойчивы. При более высоких значениях pH OH-ионы щелочи проникают в хромовые комплексы и постепенно замещают сульфат-ионы с образованием в конечном итоге гидроокиси хрома при pH 6,5—7,0. С. Басс

36445. **Дубление солями циркония. I. Приготовление дубящих солей циркония. Исино, Сиокава, Симано** (ジルコニウム鞣製に關する研究. 第1報. 鞣劑としてのジルコニウム鹽の製造について.石野俊夫, 鹽川二郎, 島野修祐), 工業化學雜誌, Kōgyō kagaku дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1953, 56, № 9, 670—671 (япон.)

Описывается приготовление из ZrO (степень чистоты ~ 92%) солей: $ZrOCl_2$, $ZrO(OH)NO_3$, $Zr(SO_4)_2$, $ZrOSO_4 \cdot H_2SO_4$, $Zr(SO_4)_2 \cdot 2Na_2SO_4$ и $ZrSO_4 \cdot {}^1/_4SO_3 \cdot Na_2SO_4$. Chemical Abstracts, 1954, 48, 13177b. Katsuya Inouye

36446. **Изучение дубления солями железа. I. Добавление нейтральных солей (влияние анионов). II. Добавление нейтральных солей (влияние катионов). III. Гидротермическая устойчивость кожи, дубленной солями железа. Симидзу, Кубота** (鉄鞣に關する基礎的研究.第1報.中性鹽類添加の影響(I)陰イオン効果.第2報.中性鹽類添加の影響(II)陽イオン効果について.第3報.鉄鞣皮の耐水熱性の向上化について.清水誠, 久保田穣),工業化學雜誌., Kōgyō kagaku дзасси. J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1953, 56, № 10, 758—761, № 11, 853—855, 855—857 (япон.)

*I.* Гольевой порошок обрабатывался 0,1 *M* р-ром $Fe(NO_3)_2$ с добавлением к нему различных кол-в Na-солей следующих кислот: HCl, $HNO_3$, $HNO_2$, $H_2SO_4$, $H_2SO_3$, $H_2CO_3$, HCOOH, $CH_3COOH$, $H_2C_2O_4$, винной, лимонной, фосфорной, цианистоводородной, молочной и $KNaC_4H_4O_6$. Исследовались: сорбция $Fe_2O_3$ из р-ра, основность и pH р-ра. При прибавлении Na-солей уксусной, молочной, муравьиной, щавелевой и лимонной к-т заметно повышается сорбция $Fe_2O_3$, когда они добавлены в соотношении ~0,3 моля на 1 моль $Fe_2O_3$.

*II.* Гольевой порошок обрабатывался при 30° в течение 24 час. 0,1 *M* р-ром $FeCl_3$ с добавлением к нему различных кол-в $NH_4Cl$, NaCl, KCl, $CaCl_2$, $BaCl_2$ или $AlCl_3$. Основность и сорбция солей Fe изменялись в соответствии со следующим рядом: $NH_4 > K > Na > Ba > Ca > Al$. Добавление солей, органич. к-т, не образующих комплексных соединений с Fe, заметно увеличивает сорбцию Fe. Колебания в величине pH р-ров связано с активностью ионов соли. Применение сильных электролитов обычно приводит к неблагоприятным результатам.

*III.* Определялась т-ра сваривания образцов кожи, обработанной р-рами $FeCl_3$ (5% в пересчете на Fe) с добавлением в них Na-солей различных к-т в молярном соотношении к Fe от 0,5 до 5,0. По снижению т-ры сваривания соли располагаются в следующем порядке: виннокислая, фталевокислая, лимоннокислая, сернокислая, щавелевокислая, сернистокислая, бензойнокислая, янтарнокислая, муравьинокислая, малоновокислая, уксуснокислая, маслянокислая, салициловокислая. Chemical Abstracts, 1954, 48, № 13249c; № 4266g. Katsuya Inouye

36447. **Новое в дублении жестких и юфтевых кож. Левенко П. И., Чернов Н. В.,** Легкая пром-сть, 1955, № 9, 38—40

В настоящее время в единой методике дубления жестких и юфтевых кож предусмотрено использование отходных соков для разварки экстракта, что приводит к образованию большого кол-ва осадков в результате высаливания таннидов. Чем больше солей в отходных соках, тем больше потери таннидов и выше содержание золы в готовой коже. Наименьшие потери таннидов получаются при разварках экстрактов на чистой воде. При сухом дублении целесообразно дубить жесткие кожи в одну фазу со сливом отработанных соков в канализацию. При замене хромирования солевой обработкой проницаемость голья сохраняется. С применением солевой обработки была выработана кожа для низа обуви (сходы), которая по хим. составу и физ.-мех. свойствам вполне соответствовала нормам ГОСТ. Этим методом можно получать термоустойчивую и потоустойчивую стелечную кожу. Р. Колчина

36448. **Кашалотовое масло в кожевенной промышленности. Пильц** (Kašelotový olej v koželužstvi. Pilc Vladimir), Kažařstvi, 1955, 5, № 9, 168—169 (чеш.)

Кашалотовое масло (КМ), или жидкую часть кашалотового жира, очень трудно полностью отделить от твердой части — спермацета; КМ обычно содержит некоторое кол-во спермацета. КМ очищают от спермацета вымораживанием, отделяя твердые в-ва на фильтр-прессах; при этом кол-во жирных к-т снижается с 66,1 до 65%, кол-во неомыляемых повышается с 31,5 до 32,6%. кислотное число с 0,4 до 5,2, йодное число с 63 до 73,5, т-ра плавления снижается с +3 до −8°. Очищ. КМ применяется в кожевенной пром-сти. При сульфировании оно дает высококачеств. эмульсии. КМ совместимо с рыбьим жиром (1 : 1) и с различными растительными маслами. З. Бобырь

26449. **Уменьшение хрупкости и гидрофильности казеиновых пленок. Метлицкая Р. А.,** Легкая пром-сть, 1956, № 2, 28—31

На основе изучения механич. свойств казеиновых пленок предложены некоторые изменения существующей методики казеинового крашения кожи, обеспечивающие снижение хрупкости и гидрофильности по-

крытий. Значительно увеличено общее содержание пластификаторов в пленке; рекомендована следующая смесь пластификаторов (в % от веса пленки): 100 ализаринового масла и 25—50 триэтиленгликоля или глицерина. В р-р краски и в закрепитель вводят высокодисперсную восковую эмульсию карнаубского воска или монтан-воска марки К-1 или М-1 Мосхимзавода. Пленку задубливают более конц. р-рами $CH_2O$ (8—10%) для уменьшения набухания. Рекомендуемая рецептура дает (по сравнению с кожами, отделанными по действующей методике) менее хрупкую и нежную на ощупь пленку, увеличивает ее водостойкость. М. Люксембург

**36450. Импрегнированная подошвенная кожа. Ш а м п о** (Cuirs à semelles imprégnés. C h a m p a u l t P i e r r e), Rev. techn. inds cuir, 1956, **48**, № 6, 125—126 (франц.)

Импрегнированием кожи хром-растительного дубления была получена подошвенная кожа, отличающаяся низкой водо- и воздухопроницаемостью и большим сопротивлением износу. Присутствие соединений хрома в коже необходимо, т. к. импрегнирование ведется при повышенной т-ре. При произ-ве этой кожи можно применять продукты на основе силиконов. Е. Лившиц

**36451. Изготовление аппретур для обуви с верхом из кожи с нитропокрытием. Б л а н ш е й Ф. Б.,** Науч.-исслед. тр. Укр. н.-и. ин-та кож.-обув. пром-сти, 1955, сб. 7, 126—143

Разработана методика изготовления пленкообразующей резиловой смолы для указанной аппретуры (А). А, нанесенная на обувь, дает прочную, блестящую, эластичную, водостойкую пленку, хорошо удерживаемую нитропокрытием и значительно улучшающую вид обуви. Благодаря тому, что А совершенно не растворяет ни нитропокрытия, ни восковой отделки уреза подошвы, она может наноситься на верх обуви любых светлых и темных тонов и их комбинаций. Указанная А по результатам не уступает спиртово-отбеленно-шеллачной и лучше водно-шеллачной и казеиновой А. Р. Колчина

**36452. Дубление меховых шкур парами формальдегида. К р а с н о в К. А.,** Легкая пром-сть, 1955, № 9, 29—31

Дубление $CH_2O$ в водн. р-ре имеет некоторые отрицательные стороны. Предложено дубление меховых шкур парами $CH_2O$, который, проникая свободно в тонкую структуру белкового волокна, может образовать связи с группами, содержащими атомы O, S, N, главным образом с аминными группами белка с образованием метиленовых мостиков, формирующих дерму. Дубление шубных овчин парами $CH_2O$ проводилось в дезинфекционной вакуум-камере Рубнера с предварительным прогревом овчин до 55—60°. По окончании дубления свободный $CH_2O$ удаляют и камеру заполняют парами $NH_3$ для связывания свободного $CH_2O$, оставшегося в порах кожи. Обработка $NH_3$ способствует также завершению дубления, так как создает в дерме слабощел. среду (pH 7—8). Весь процесс дубления продолжается 60 мин., в то время как дубление водн. р-ром $CH_2O$ продолжается 7—8 час. и более. Дубление меховых шкур парами $CH_2O$ может заменить хромовое дубление. Р. Колчина

**36453. Приготовление дубящих соединений хрома электролитическим восстановлением. I. Восстановление соединений 6-валентного хрома в водных растворах серной кислоты. У т и д а, К о м у р о** (電解還元によるクロム鞣劑製造に關する研究. 第2報. 硫酸酸性下における$Cr^{6+}$化合物の還元. 内田隆, 小室利光), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Sec., 1954, **57**, № 6, 434—436 (япон.)

Проведен электролиз водн. 1-; 2,5- и 10%-ных р-ров $CrO_3$ (I), 1,5- и 4%-ных р-ров $Na_2Cr_2O_7$ (II) и 2%-ных р-ров $K_2CrO_4$ (III), подкисленных различными кол-вами $H_2SO_4$, при т-ре ~20° и плотности тока 0,15 *а/см²*. Подсчитан коэфф. использования тока для восстановления $Cr^{6+}$ до $Cr^{3+}$ из соотношения затраченного тока и теоретически потребного для получения определенного кол-ва $Cr^{3+}$. Коэфф. оказался равным ~80% при применении р-ров с конц-иями: 1,5; 4,0 и 2,5 молей $H_2SO_4$ на 1 моль **I**, **II** и **III** соответственно. Предлагается применение этих солей для дубления, если будет найдена соответствующая обработка для превращения их в основные соли. Chem. Abstrs, 1955, **49**, 5013d. Katsuya Inouye

**36454. Химия растительных таннидов. XII. Экстракт каштанового дерева. П а т н а м, Б р а у н** (The chemistry of vegetable tannins. XII. Chestnut. P u t n a m R o b e r t C., B r o w n e W i l l i a m R.), J. Amer. Leather Chemists Asoss., 1955, **50**, № 2, 64—85 (англ.)

Исследован коммерческий экстракт (Э) из древесины *Castanea dentata*. Танниды (Т) извлекали из Э ацетоном и водой или водой (после обработки эфиром), осаждали в виде Pb-соли, удаляли Pb посредством $H_2S$ или $(COOH)_2$ и далее обрабатывали р-рителями (спирты, этилацетат) в различной последовательности, а также подвергали диализу для удаления коллоидных примесей. В фильтрате от Pb-соли хроматографией на бумаге обнаружено 7 сахаров, в том числе глюкоза и ксилоза. Очищ. Т (выход 13—42% от веса Э) не содержали крахмала и свободной галловой к-ты (**I**). После гидролиза Т в кислой или щел. среде сахара не обнаружены. При сплавлении Т с NaOH образуется немного **I**. Титрование Т не обнаруживает COOH групп. Ионофорез на бумаге показал отсутствие в Т эллаговой к-ты (**II**); подвижность Т при pH 8 и 10 соответственно 18,2 и $18{,}9 \cdot 10^{-5}$ *см²* в 1 сек. При окислении Т воздухом в р-ре $NaHCO_3$ или $H_2O_2$ не образуется **II** (галлотаннин в этих условиях образует **II**); однако **II** выделена после гидролиза Т танназой. УФ спектр Т не имеет максимумов. XI сообщение см. РЖХим, 1956, 80169. У. Хургин

**36455. Изучение таннидов *Spirogyra arcta*. Часть 4. Образование алкилгаллата из таннина при действии танназы грибков. Н а к а б а я с и** (あおみどろタンニンの研究. 其の4. 絲狀菌タンナーゼによるタンニン酸よりAlkylgallateの生成. 中林敏郎), 日本農藝化學會誌, Нихон ногэй кагаку кайси, J. Agric. Chem. Soc. Japan, 1955, 29, № 2, 161—165 (япон.; рез. англ.)

В предыдущем сообщении было показано, что метилгаллат образуется из таннидов *Spirogyra* в результате ферментативного действия при погружении *Spirogyra arcta* в 70%-ный метиловый спирт. Алкилгаллат образуется из таннина при действии танназы грибков в спирт. р-ре. Танназа приготовлена из *Aspergillus niger*, культивированной в среде, содержащей таннин. При действии танназы на таннин в р-рах метилового, этилового, пропилового и бутилового спирта образуется соответствующий алкилгаллат. Максим. конц-ии спирта были следующие: метилового 50%, этилового 40% и пропилового 30%. Танназа ускоряет гидролиз и алкоголиз таннидов депсидного типа. Часть 3 см. РЖХим, 1957, 33129. П. Френкель

**36456. О новых синтетических дубителях. Ш п и ч к а** (Všeobecně o nových umělých třislivech. Š p i č k a M i r o s l a v), Kožařstvi, 1955, **5**, № 9, 167—168 (чеш.)

Кратко описаны некоторые марки синтетич. дубителей: SN-25 (высококонденсированный и слабосульфированный фенольный новолак, для технич. и легких подошвенных кож): $K_2D$ (аналогичен SN-25, но с более низкой степенью конденсации и с последующей конденсацией с дифеном и $CH_2O$); $K_1D$ (сочетание $K_2D$ с сульфитным щелоком, применяется

для подошвенных кож); ТК (получается из трикрезолсульфокислоты и $CH_2O$, применяется как вспомогательный дубитель для легких кож); SP (аналогичен $K_2D$, но конденсирован с бо́льшим кол-вом двуосновных фенолов, применяется для подошвенных кож); BNO (получается из β-нафтола и *о*-крезола, применяется для технич. и легких подошвенных кож); бильтан (отбеливающий дубитель). З. Бобырь

**36457. Размеры молекул фенолформальдегидных смол, применяемых для получения синтетических дубителей, и кинетика их образования. Бинко, Гейчль** (Velikost molekul fenolformaldehydových pryskyřic, používaných na výrobu umělých třísliv a kinetika jejich vzniku. Binko Ivan, Hejčl František), Kožařství, 1955, **5**, № 9, 174—177 (чеш.)

Исследованы смолы, получаемые при соотношениях фенола и $CH_2O$ 1 : 0,6—1 : 0,9; конденсация велась при 95—97° в течение 2—10 час., в присутствии HCl; степень конденсации определялась кондуктометрически через каждый час. Мол. вес смол определялся по методу Раста (по т-ре плавления смеси смолы с камфорой). Наиболее пригодны для получения дубителей смолы с соотношением фенола и $CH_2O$ 1 : 0,9, но принятое практически время конденсации (1—2 часа) нужно увеличить до 10 час. З. Бобырь

**36458. Кутритан — югославский синтетический дубитель.** — (Kutritan domaće sintetsko štavilo.—), Kemija u industriji, 1955, **4**, № 9, 188 (сербо-хорв.)

На югославском з-де «Кутрилин» по произ-ву вспомогательных материалов для кожевенной, текстильной и резиновой пром-сти начат выпуск синтетич. дубителя «кутритан IR», который позволяет резко сократить длительность процесса дубления. Л. Песин

---

**36459 П. Метод нанесения покрытия на кожу. Наппи** (Method of coating leather. Nappi Elvira). Пат. США 2731363, 17.01.56

Смешивают 10 ч. цемента, 45 ч. метилового или этилового спирта и 45 ч. дегтя. Состав наносят с помощью ножа, шпателя или жесткой щетки на подошву, которую затем сушат в течение времени от нескольких часов до 24 час. Перед нанесением состава поверхность кожи смывают, тщательно вытирают, обрабатывают спиртом и сушат. Покрытие повышает носкость кожи. Его можно возобновлять по мере истирания. И. Этингоф

**36460 П. Масляные предохранители из маслостойкой кожи.** (Oil seals and the like for machinery) [Wilkins, Campbell and Co., Ltd]. Англ. пат. 721482, 05.01.55

Маслостойкие прокладки изготавливают из натуральной или искусств. кожи, пропитанной эфиром фенола и многоатомного спирта, к которому, если необходимо, добавляют воск. Эфир можно получить из гликоля или пентаэритрита и фенола или можно применять моно-или дикрезилглицериновый эфир, а в качестве воска можно использовать гидрированное касторовое масло. Е. Л.

**36461 П. Химические соединения борной кислоты с дубящими веществами. Екель** (Chemical compounds of boric acid and tanning substances. Jekel O. C.). Англ. пат. 709581, 26.05.54 [Chem. Zbl 1955, **126**, № 5, 1187 (нем.)]

При взаимодействии борной к-ты с таннином в метаноле, этиловом спирте, бутаноле, муравьиной, уксусной, пропионовой к-тах или их эфирах получают продукты, обладающие бо́льшей дубящей способностью, чем таннин. Р-ры полученных продуктов отличаются большой устойчивостью. И. Этингоф

**36462 П. Водоустойчивые белковые клеи. Ярви** (Water-proof proteinous adhesives. Jarvi Reino Alexander) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2705680, 5.04.55

Состав для произ-ва клея содержит белковый материал, NaOH и ~0,1—5% этилентритиокарбоната от веса белкового материала. Я. Кантор

**36463 П. Химические вещества для разжижения клея. Янг, Де-Бекелар** (Glue liquefying reagents. Young Harland H., DeBeukelaer Frank L.). Канад. пат. 510031, 8.02.55

Жидкий клей содержит водн. р-р животного клея, в качестве разжижающего в-ва — водорастворимый тиоцианат и соединение гидрата $P_2O_5$ (напр., 0,5—5% пирофосфата щел. металла), которое добавляется для предохранения клея от изменения окраски при соприкосновении с железом. Метод предотвращения изменения окраски жидкого животного клея заключается в диспергировании в нем соединения гидрата $P_2O_5$ (напр., 0,5—5% пирофосфата щел. металла) без повышения pH выше 7. Р. Колчина

**36464 П. Ацилированный белок и способ его получения. Кил** (Acylated protein and method of producing same. Keil Havard L.) [Armour and Co.]. Пат. США 2728759, 27.12.55

Патентуется продукт, полученный при ацилировании белка, содержащего остаток гидроксиламина. Ацил содержит 1—22 атома С и составляет более 50% по весу от первоначально взятого белка. Е. Лившиц

**36465 П. Метод получения продукта гидролиза белка. Клиленд, Хенке** (Method for producing protein hydrolysis product. Cleland James E., Henke Elmer C.) [Union Starch & Refining Co]. Канад. пат. 513350, 31.05.55

Для получения из растительных белков, напр. из клейковины зерна, светлого продукта гидролиза, не содержащего примесей крахмала или продуктов его гидролиза, к исходному материалу добавляют воду и известь до pH 9—13,5 (напр., 11,8). Полученную смесь гидролизуют при давлении пара 1,75—3,15 *ат* в течение 20 мин. — 2,5 час., затем фильтруют и пропускают в фильтрат $SO_2$ для осаждения ионов щел.-зем. металлов. Отделяют фильтрованием осадок и концентрируют фильтрат. Перед концентрированием фильтрат можно подкислить до pH 7—4 (напр., 6,5). Обработку можно проводить также следующим образом: клейковину освобождают от крахмала, добавляют воду и известь до pH 11,8, подвергают смесь гидролизу в течение 30 мин. при давлении пара 1,75—3,15 *ат*, фильтруют, подкисляют фильтрат до pH 3,5 и отделяют выпавший смолистый осадок при помощи спирта. И. Этингоф

---

**См. также:** Строение и св-ва белков 34550, 34551, 34579, 34582, 34583; 10473Бх, 10497Бх, 10499Бх, 10501Бх, 10502Бх. Гидролиз белков 10464Бх, 10465Бх. Заменители кожи 35839

## ПРОЧИЕ ПРОИЗВОДСТВА

Редакторы *В. И. Елинек, В. Д. Матвеев, Н. А. Ширяева*

**36466 П. Прозрачный предмет с покрытием, уменьшающим отражение. Менхен** (Durchsichtiger Gegenstand mit reflexionsmindernder Schicht. Maenchen Kurt) [Ernst Leitz G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 944264, 14.06.56

Покрытие состоит из полимерных замещ. алкилкремневых соединений (или их смеси). Р-ры этих соединений тонким слоем наносят на оптич. поверхности, а затем нагреванием или другим способом удаляют р-ритель. Для получения пористых покрытий

к р-рам добавляют в-ва (тетрагидронафталин или йод), которые после образования пленки при нагревании полностью или частично удаляются.
М. Александрова

**36467 П. Способ покрытия отдельных частиц порошкообразных веществ, алгомерированных или склонных к агломерации. Телле, Эрдменгер** (Verfahren zum Überziehen der Einzelteilchen von pulverförmigen, vorzugsweise agglomerierten oder zur Agglomerierung neigenden Stoffen. Telle Otto, Erdmenger Rudolf) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 945086, 28.06.56

Порошкообразные в-ва (каолин, тальк и т. п.) смешивают с кристаллич. в-вом (КВ) (образующим покрытие) в шнековом смесителе, снабженном обогревающей рубашкой. Во время процесса перемешивания КВ плавится. Патентуется применение многошпиндельного смесителя, в котором винтовую линию образуют шайбы, посаженные на разные оси. Пространственное расположение шайб обеспечивает снятие материала как с самих шайб, так и с корпуса смесителя. Хорошие результаты достигаются даже при небольшом числе оборотов.
Л. Херсонская

**36468 П. Установка и способ пропитки кремнием изделий из карбида кремния, в частности концов нагревательных стержней** (Procédé pour l'imprégnation de silicium des corps en carbure de silicium, notamment des extrémités des baguettes de chauffage, dispositif pour l'application dudit procédé et produit obtenus par ledit procédé) [Siemens — Planiawerke A.-G. für Kohlen fabrikate]. Франц. пат. 1063359, 3.05.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 23, 5389 (нем.)]

Нагревательные стержни покрывают Si-порошком и нагревают до т-ры выше т-ры плавления Si в печи, изготовленной из угольной трубы. Порошок Si для защиты от теплоизлучения и окисления покрывают массой, содержащей $SiO_2$ и С. Благодаря покрытию в пространстве, где происходит плавление, возникает повышенное давление вследствие давления пара жидкого Si. Образуется плотный слой покрытия из смеси Si и SiC, обладающего хорошими контактными свойствами.
В. Шацкий

# КОРРОЗИЯ. ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ

Редактор *И. Я. Клинов*

**36469. Борьба с коррозией и эрозией оборудования верфей. Синьора** (Lotta nei cantieri contro l'usura e la corrosione. Signora Mario), Construz. metall., 1955, **7**, № 1, 27—36 (итал.)

**36470. Дискуссия по вопросу о коррозии в присутствии пятиокиси ванадия по статье Харриса, Чайльда и Керра «Влияние состава сплавов газовых турбин на окалиностойкость и стойкость против воздействия пятиокиси ванадия» и по статье Лукаса, Уэдделя и Приса «Линии ликвидуса систем окись металла — $V_2O_5$ и механизм ускоренной коррозии металлов в присутствии $V_2O_5$» —,** (Discussion on vanadium pentoxide attack. «Effect of the composition of gas-turbine alloys on resistance to scaling and to vanadium pentoxide attack», by G. T. Harris, H. C. Child, and J. A. Kerr. «The liquidus of metal-oxide ($V_2O_5$ systems and the mechanism of accelerated attack on metals by $V_2O_5$,» by G. Lucas, M. Weddell, and A. Preece.—), J. Iron and Steel Inst., 1956, **182**, № 2, 195—199 (англ.)

Приведены эксперим. данные, подтверждающие точку зрения, что окись хрома более стойка по отношению к $V_2O_5$, чем другие окислы металлов. Для получения стойкого против действия $V_2O_5$ сплава предлагается введение в него Si и Be, но высказаны соображения, что такой сплав, вероятно, не будет обладать необходимыми механич. и технологич. свойствами. Приведены данные об ухудшении стойкости при высоких т-рах в присутствии $V_2O_5$ сплавов на основе Ni и Co при условии содержания также Mo и Ti. См. РЖХим, 1955, 50926.
И. Левин

**36471. Влияние конструктивных особенностей деталей и аппаратов на коррозию. Лобри-де-Брёйн** (Invloed constructieve factoren bij corrosiebestrijding. Lobry de Bruyn C. A.), Metalen, 1956, **11**, № 12, 262—267 (голл.)

Приведены случаи коррозии, вызванные неблагоприятной формой конструкции, задерживающей сток агрессивной жидкости.
К. Герцфельд

**36472. Исследование совместного действия эрозии и коррозии в нейтральных растворах солей, содержащих твердую суспензию. Смяловский, Сейка** (Badania nad współdziałaniem erozji z korozją w obojętnych roztworach solnych niosacych zawiesinę stała. Śmiałowski M., Siejka J.), Przem. chem., 1956, **12**, № 10, 569—571 (польск.; рез. русс., англ.)

Разработан метод исследования совместных эрозионно-коррозионных явлений, состоящий в определении потери веса стержней из испытуемого материала после вращения в цилиндре, в котором находится 3%-ный р-р NaCl с добавкой песка или карборунда. Испытания двух марок стали (углеродистой (УС) и хромистой (ХС) с 1,14% Cr) показали, что в отсутствие эрозионного воздействия они ведут себя одинаково, в присутствии же абразивных добавок, в особенности карборунда, УС разрушается гораздо сильнее, чем ХС. Потери УС во времени увеличиваются линейно; скорость разрушения ХС со временем уменьшается, что можно объяснить образованием на поверхности металла двойного окисного слоя, состоящего из железа и хрома. Термич. обработка стали и связанное с ней изменение твердости практически не влияют на ее эрозионно-коррозионную устойчивость. Эрозионное влияние примеси песка заметно лишь при содержании его $\geqslant 150$ *г* в 3 *л* р-ра NaCl, а для более крупнозернистого и тяжелого карборунда этот минимум составляет 200 *г*.
В. Левинсон

**36473. Случай коррозии, вызванный кавитацией. Штефэнеску** (Asupra unui caz de coroziune datorită cavitației. Ștefănescu C.), Rev. transp., 1956, **3**, № 6, 210—211 (рум.)

Обследование случая коррозии ротора центробежного насоса, установленного на речном пароходе и перекачивающего охлаждающую воду мотора после 25 000 час. работы, показало, что ротор был отлит в кокиль из Al-Mg-сплава типа AAT4/1 с последующей термич. обработкой и анодированием. Участки, подвергшиеся коррозии, имели бело-серебристый цвет с углублениями диаметром до 1 *мм* и глубиной 0,5—2 *мм*. Обработанные участки ротора не корродировали. Причины коррозии объясняются исключительно явлением кавитации в соответствии с механич. теорией Фёттингера. Пузырьки паров, газов или воздуха, удаляясь из воды, перемещаются по направлению линии течения по поверхности детали до тех пор, пока они не достигают зоны, где давление воды выше вну-

треннего давления пузырьков. При этом пары конденсируются, а вода проникает в образующиеся пустоты, ударяя в глубины пор с поверхности материала. Частота и интенсивность этих гидравлич. ударов раздробляет и вырывает частички металла и, тем самым, вызывает коррозионные углубления. Я. Матлис

36474. **Коррозионное растрескивание металла. Романов В. В.,** Природа, 1956, № 12, 86—87

36475. **Хрупкость сталей, вызванная водородом, особенно под воздействием среды, содержащей сероводород. Бастьен П., Амьо П.** (P. Bastien, P. Amiot), В сб.: 4-й Междунар. нефт. конгресс. 8, М., Гостоптехиздат, 1956, 124—136

Проведено исследование хрупкости (Х) ферритных сталей для случаев диффузии водорода в них при т-рах, близких к атмосферным. Х характеризуется соотношением числа изгибов, необходимых для разрушения исходного металла и того же металла, насыщ. водородом, а также относительным изменением поперечного сужения образцов для этих случаев. При десорбции водорода, поглощенного металлом, Х исчезает, она связана с присутствием в решетке водорода в конц-ии, превышающей обычную растворимость газа в ней. Х может быть установлена путем механич. испытаний, причем при комнатной т-ре Х лучше проявляется при скорости растяжения порядка нескольких *мм* в 1 мин. и практически не выявляется при скоростях ударного растяжения. При постоянной скорости деформации Х выявляется при т-рах ниже 0°, но совсем не проявляется при т-ре жидкого воздуха. При наличии Х не может происходить выравнивания возникающих при усилиях на деталь напряжений за счет пластич. деформации, причем местные повреждения поверхности ведут к разрушению металла. Показано, что $H_2S$, несмотря на его слабую кислотность в водн. р-рах, вызывает сильную Х. Омывание сухим $H_2S$ не вызывает Х, так как не происходит ионизации $H_2S$ в воде, что было также подтверждено опытами с насыщ. $H_2S$ бензолом, при котором не было обнаружено никакой Х. Внутренние напряжения в металле увеличивают Х. Микроструктура металла влияет на Х, до минимума снижает Х термообработка, дающая наиболее термодинамич. устойчивую структуру. В результате насыщения водородом снижается предел выносливости, детали всегда разрываются при одновременном насыщении водородом и выдержке под статич. нагрузкой. Особенно опасны среды, содержащие сульфиды, в которых детали скорее разрушаются от хрупкого излома, чем от обычной коррозии. Для борьбы с водородной Х предлагается применять малочувствительную к водороду сталь и проводить термообработку для придания стали термодинамич. устойчивости. Отмечена трудность создания структур с малой чувствительностью к водороду и с высокими механич. свойствами, чего можно достигнуть рациональным выбором хим. состава стали, напр. в случае хромоникельмолибденовой стали. Я. Лапин

36476. **Влияние водяного пара на коррозию металлов хлором. Цейтлин Х. Л.,** Ж. прикл. химии, 1956, 29, № 8, 1182—1191

Исследование скорости коррозии различных металлов и легированных сталей в атмосфере хлора, содержащей пары воды, при высоких т-рах (методику испытаний см. РЖХим, 1955, 44984 и 1956, 11663) показало, что коррозия Fe и нержавеющих сталей, Al, Ta, поверхность которых до известной предельной т-ры покрывается защитной окисной пленкой, в указанной среде резко уменьшается. Скорость коррозии металлов (Cu, Pb, Ni), подвергающихся хлорированию в атмосфере хлора и паров воды, незначительно изменяется в присутствии водяного пара, а в случае Ni ($t$ = 420—540°) несколько усиливается. Воздух не оказывает существенного влияния на скорость коррозии хлором Fe и его сплавов, а водяной пар снижает ее. В случае Al нет существенной разницы в коррозионном поведении в хлоре, содержащем водяной пар или воздух. В обоих случаях коррозия Al снижается примерно в одинаковой степени. Максим. т-ра удовлетворительной стойкости металлов в токе хлора, содержащего значительное кол-во водяного пара: Al 425° (130°), армко железо 375° (285°), сталь углеродистая 375° (260°), чугун 375° (220°), сталь ЭЯ1Т 475° (418°), сталь ЭЖ17 475° (400°), Ni 375° (500°), Pb 225° (250°), Ta 400° (250°) (цифры в скобках относятся к случаю коррозии в сухом хлоре). Миним. т-ра удовлетворительной стойкости во влажном хлоре Al, Ni, нержавеющих сталей ЭЯ1Т и ЭЖ17 150°, Pb 160°, стали и чугуна 170°. Выше 150° Cu сильно корродирует во влажном хлоре. Ta вполне стоек к влажному хлору ниже 150° при конденсации паро-газовой смеси; другие металлы в этих условиях сильно корродируют. П. Щиголев

36477. **Коррозионное действие фенолов. Долежел** (Korose fenoly. Doležel Břetislav), Chem. průmysl, 1956, 6, № 11, 477—478 (чеш.)

Указывается, что Al и его сплавы пригодны для изготовления емкостей для хранения фенолов, крезолов, ксиленолов и т. п. вследствие своей антикоррозионной стойкости при низких т-рах, а также потому, что не вызывают окрашивания этих в-в. Срок службы этих емкостей > 20 лет. В присутствии влаги в феноле Al можно применять до 120°. Из материалов на железной основе наивысшей хим. стойкостью обладают высоколегированные хромоникелевые стали, которые применимы для деталей, работающих в условиях воздействия фенолов при высоких т-рах. И. Елинек

36478. **Явления так называемой «фенольной коррозии» телефонных кабелей. Хесс** (Das Phänomen der sog. «Phenolkorrosion» von Telephonkabeln. Heß W.), Werkstoffe und Korrosion, 1956, 7, № 11, 649—652 (нем.; рез. англ., франц.)

Отмечаются крупные убытки вследствие коррозии телефонных кабелей, до 47% которых падает на особый вид коррозии Pb-оболочки, так называемую фенольную коррозию. Указывается, что несмотря на многочисленные попытки в лабор. условиях не удалось изучить явлений фенольной коррозии. В то же время удалось установить, что при хим. и особенно бактериальном разложении джутовой ткани образуются продукты, активно действующие на Pb, вызывающие явления, сходные с фенольной коррозией. Рентгеновское исследование продуктов коррозии установило, что бактериальное разложение джута вызывает образование продуктов коррозии, состоящих главным образом из основного карбоната Pb с примесью обычного карбоната Pb. В рентгенограмме отмечено также присутствие неизвестных соединений Pb, вероятно неорганич. природы. В. Притула

36479. **Коррозия при очистке выпарных аппаратов на сахарных заводах Луизианы. Авалос, Келлер** (Evaporator cleaning and corrosion in Louisiana sugar factories. Avalos Miguel, Keller Arthur G.), Sugar News, 1956, 32, № 8, 398—406 (англ.)

Изучение коррозии (К) ряда черных и цветных металлов непосредственно в ходе процесса промывки попеременным кипячением р-ра NaOH и разб. HCl или сульфаминовой к-ты выпарных и вакуум-аппаратов на некоторых сахарных з-дах Луизианы показало, что мягкая сталь и низколегированные марки стали подвергались значительной К. Средняя скорость К черных металлов 785 *мг/дм²*/день, против 25 для цветных металлов. Удовлетворительной стойкостью обладало чистое. Fe, так как примеси P, S, Si в обычных черных металлах являются вредными. Высокую стойкость обнаружили Ni, медистая и нержавеющая сталь. Отме-

чено благоприятное действие добавок некоторых патентных замедлителей К, содержавших аминогруппу.

А. Шаталов

**36480. Предотвращение коррозии печей каталитического реформинга. Ньюмейер, Шиллмоллер** (Richfield goes all out to battle catalytic reformer corrosion. Neumaier B. W., Schillmoller C. M.), Oil and Gas J., 1956, 54, № 56, 121—124 (англ.)

Указывается, что интенсивная коррозия оборудования в процессе каталитич. конверсии и образование окалины на поверхности металла связаны с действием на металл $H_2S$, $H_2$ при т-рах в интервале 480—520°. Изучение скорости коррозии сталей в условиях воздействия $H_2S$ показало, что для изготовления отдельных аппаратов оборудования каталитич. конверсии и гидродесульфурации, работающих при т-ре ниже 260°, применена углеродистая сталь. Для изготовления аппаратов и трубопроводов, работающих в более агрессивных условиях, применены стали состава (в %): Cr 1.25 и Mo 0,5; Cr 5 и Mo 0,5; Cr 2,25 и Mo1; Cr 12 и Mo 0,5 и сталь типа 18-8.

М. Кристаль

**36481. Химическое никелирование. Чинн** (Electroless nickel plating. Chinn J. L.), Automot. Inds, 1956, 114, № 8, 66—67, 154, 156, 170 (англ.)

См. РЖХим, 1955, 50935.

**36482. Изучение свойств азотированного титана. Сато, Яманэ** (チタンの窒化に關する研究·佐藤俊一·山根耕進)，科學研究所報告, Кагаку кэнкюдзё хококу, Repts Scient. Res. Inst., 1955, 31, № 6, 418—422 (япон.)

Изучался новый метод обработки Ti аммиаком, нашедший применение в металлургии и позволяющий повысить износостойкость и коррозионную стойкость разных Ti-деталей. Проведены испытания твердости, а также микроскопич. и кристаллографич. исследования TiN, измерены потенциалы в различных р-рах. TiN более электропроводен, чем Ti. Твердый слой TiN обладает свойствами, подобными азотированной легированной стали. Азотированный Ti становится более благородным и коррозионностойким.

Из Abstrs Kagaku-Kenkyu-jo hokoku, 1955, 25, 24.

В. Левинсон

**36483. Поведение анодированной поверхности алюминия в условиях трения. Райт** (Le comportement au frottement des surfaces d'aluminium recouvertes par traitement anodique. Wright K. H. P.), Galvano, 1956, 25, № 237, 45 (франц.)

Исследование поведения пленки $Al_2O_3$ на Al в различных условиях трения показало, что коэфф. трения зависит от качества анодированной поверхности и при хорошем покрытии может стать весьма малым. При использовании смазки важна пористость пленки. При рассмотрении механизма разрушения пленки в зависимости от твердости основного металла установлены 2 фазы разрушения: появление весьма мелких поверхностных трещин вследствие разрыва пленки от растягивающих усилий при скольжении и полное разрушение пленки в результате резкой пластич. деформации нижнего слоя металла. Рассмотрены пределы практич. применения анодных покрытий в качестве антифрикционных.

Я. Лапин

**36484. Атмосферная коррозия оптических приборов. Минарж** (Atmosférická korose optických soustav v přístroj ch. Minář S.), Jemná mech. a opt., 1956, 1, № 3, 87—89 (чеш.)

Решающим фактором при атмосферной коррозии шлифованных оптич. поверхностей является влажность воздуха, которая способствует образованию капелек р-ров щел. гидроокисей и позднее щел. силикатов. Интенсивность коррозионного воздействия влажной атмосферы в большей степени зависит от характера обработанной поверхности (качества шлифовки, степени чистоты шлифованных оптич. элементов), загрязненности жировыми в-вами вследствие разложения смазочных материалов и т. п.

И. Елинек

**36485. Электролитическое покрытие цинком стальных листов и полос. Уинтон** (Electro-zinc coated steel sheet and strip. Winton D. A.), World Refrig., 1956, 7, № 6, 319—320, 322 (англ.) Corros. Prevent. and Control., 1956, 3, № 2, 45—46 (англ.)

Приведено описание процесса электролитич. цинкования стальных листов и лент, при котором обеспечивается прочное сцепление покрытия с основным металлом, отсутствие трещин, внутренних напряжений и других дефектов. Электролитич. Zn служит хорошим подслоем для окраски, перед которой должно быть проведено обезжиривание. Краски горячей сушки более прочно сцепляются, чем краски воздушной сушки. Перечислены красители, применяемые для окраски оцинкованной поверхности (этоксилиновые смолы, фенолформальдегидные смолы и др.). Указывается, что фосфатирование является наиболее эффективным способом пассивации поверхности. При сильной деформации фосфатированных листов нарушается качество покрытия. Хроматирование повышает коррозионностойкость, уменьшает склонность к возникновению «белой коррозии» и улучшает сцепляемость с органич. красочными покрытиями. Электроосажденный Zn не должен подвергаться отжигу, так как при этом нарушаются защитные свойства покрытий.

Я. Лапин

**36486. Толстые гальванические никелевые покрытия как средство против некоторых форм коррозии в местах соединений. Шамбо** (Les dépôts électrolytiques épais de nickel, un remède contre certaines formes de rouille de contact des emmanchements serrés. Chambaud M.), Galvano, 1956, 25, № 237, 44—45 (франц.)

Коррозия в участках плотно соприкасающихся сочленений, так называемая коррозия при трении (КТ), вызывается переменным скольжением сопряженных поверхностей друг относительно друга и связана с различными вибрациями частей сочленения. Возникает зазор, вызывающий разрушение поверхности контакта и износ. Достаточно относительного смещения $8 \times 10^{-8}$ *см*, чтобы вызвать КТ при условии резонанса колебаний. Согласно одной теории при КТ происходит тангенциальное вырывание молекул с поверхностей соприкосновения. При недостаточной амплитуде колебаний нет скольжения и КТ не имеет места. Вторая теория основана на современных понятиях о трении, по которым сила, прижимающая две поверхности, сконцентрирована на небольшом кол-ве высоких точек на каждом участке, причем получается пластич. деформация. КТ иногда можно устранить более плотным зажимом сопряжений. Частота вибрации и их амплитуда определяют степень КТ, при их достаточной величине ни одна поверхность (металлич. или неметаллич.) не была стойкой против КТ. В пределах обычных давлений (0,5— 5 *кг/мм*²) интенсивность КТ не зависит от давления. Наличие смазки только замедляет КТ. Замедлителями КТ служат: алюминиевое мыло, $MoS_2$ и др.

Я. Лапин

**36487. Коррозионностойкое покрытие для магниевых сплавов.**— (Corrosion resistant coating for magnesium alloys.—), Electr. Manufact., 1955, 56, № 1, 154, 156 (англ.)

Описано покрытие НАЕ, наносимое электролитич. путем на Mg-сплавы.

М. Мельникова

**36488. Металлическое покрытие, наносимое на изделие распылением. Уотсон** (Sprayed metal coatings in product design. Watson D. A.), Electroplat. and Metal Finish., 1956, 9, № 11, 364—366 (англ.)

См. РЖХим, 1956, 45589.

**36489. Диффузионные покрытия хромом для защиты от коррозии и от влияния высоких температур.—**

(Chromium impregnation for corrosion resistance and heat protection.—), Electr. Manufact., 1955, **56**, № 5, 150—152 (англ.)

Описаны области применения и свойства диффузионнохромированных сталей (ДС). Указывается, что свойства поверхностного слоя ДС, содержащей до 0,1% С, соответствуют свойствам стали, содержащей 16% Cr. Практически глубина диффузии Cr в сталь составляет 0,12 *мм* для малоуглеродистых сталей и 0,05 *мм* для высокоуглеродистых сталей. ДС (малоуглеродистые) обладают жаростойкостью, не отличающейся от жаростойкости нержавеющих сталей, сталей с Al- или Cu-покрытием и некоторых сплавов, содержащих Ni. Увеличение веса ДС 1010 после 1000-часового пребывания при т-ре 650° равно 2—5 *мг/см²* и не отличается по жаростойкости от сталей, содержащих 17 и 28% Cr, стали типа 18-8 и инконеля. Электропроводность, теплопроводность, магнитные свойства ДС почти не отличаются от свойств основного металла. В качестве основного металла, применяемого для диффузионного хромирования, могут служить, в зависимости от предъявляемых требований, малоуглеродистая сталь, чугун, нержавеющие хромоникелевые стали, хастеллой В и др. ДС и другие диффузионно-хромированные материалы могут подвергаться различным видам термич. обработки, пайке, сварке и т. д. М. Кристаль

**36490. Техника горячего цинкования в США.**— (Tecniche americane di galvanizzazione.—), Riv. ingegneria, 1955, **5**, № 12, 1441—1446 (итал.)

Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 31314.

**36491. Горячее цинкование чугуна. Монтгомери** (La galvanizacion del fierro fundido. Montgomery W.), Industria (Chile), 1956, **73**, № 2, 97, 98 (исп.)

Указывается, что при оцинковке чугуна гальванич. путем встречается ряд дополнительных трудностей по сравнению с железом вследствие различия в структуре, влияния Si, растворимого в феррите, влияния азота и других примесей. Подготовка поверхности чугунных деталей к покрытию также усложнена из-за наличия на чугуне окисной пленки и графита. При обычном декапировании (ДК) остается поверхностный слой графита, затрудняющий проникновение к металлу осаждаемого Zn, поэтому требуется более длительный процесс. Было предложено ДК в р-ре NaH, который образуется путем обработки металлич. Na в ванне с расплавленным NaOH при пропускании тока водорода. После промывки в воде и погружения в к-ту получается блестящая поверхность. Применение нитратных ванн для ДК нежелательно из соображений техники безопасности. При электролитич. способе ДК путем окисления — восстановления применяются расплавленные соли. Деталь работает попеременно в качестве катода и анода, причем происходит восстановление и окисление примесей на их поверхности. Единственно надежным способом следует считать механич. очистку с последующим непродолжительным погружением в р-р HCl. Опыты вели в ванне, содержащей 10,2 *г/дм²* Zn, в которую детали погружали на 20 мин. после предварительного ДК. Во вторую ванну, содержавшую 31 *г/дм²* Zn, детали погружали после механич. очистки с последующим погружением в р-р HCl. Во втором случае результаты были значительно лучшими. Я. Лапин

**36492. Футеровка циклонов бетоном. Волков Ю. М., Коренев Н. В.,** Гидролизная и лесохим. пром-сть, 1956, № 3, 15

Для защиты от коррозии стальных лигниновых циклонов на гидролизных з-дах корпуса циклонов были покрыты слоем бетона марки «140» толщиной 80—90 *мм* со щебнем размером до 20 *мм*. Дно циклона бетонировали без циклона. Применялась арматура в виде сетки из вертикальных стержней диам. 16 *мм* и горизонтальных диам. 6 *мм*, образующих ячейки размером 200 × 200 *мм*. С целью упрощения обслуживания и ремонта выгребных механизмов была изменена их конструкция: вместо 4 выгребных лопастей была оставлена одна, сделанная из углового железа 100 × 100 *мм*. После года работы футерованные циклоны на Саратовском з-де находятся в удовлетворительном состоянии. Я. Лапин

**36493. Эмалирование сплавов из легких металлов. Бихлер, Мени-де-Полен** (Émaux vitrifiés sur métaux légers. Biechler F. J., Meynis de Paulin J. J.), Corros. et anticorros., 1956, **4**, № 7, 241—245 (франц.)

Изучены физ.-хим. свойства 2 типов низкоплавких эмалей с т. пл. 530—540° с высоким содержанием $SiO_2$ на основе PbO, предназначенных для покрытия Al и его сплавов. 1-й тип эмали состава (в мол. %): PbO 10—18; $SiO_2$ 45—65, $Na_2O$ или $K_2O$ 0—37, $LiO_2$ 5—12, $B_2O_3$ 0—10, $TiO_2$ 0—11, обладает хорошим сцеплением с легкими сплавами, однако, не отличается блеском и необходимой твердостью. 2-й тип эмалей состава (в мол. %): а) PbO 15,3, $SiO_2$ 54,7, $Na_2O$ 19,6, $LiO_2$ 9,9, $Sb_2O_3$ 0,5; б) PbO 17,7, $SiO_2$ 52,3, $K_2O$ 1,9, $LiO_2$ 7,3, $Na_2SiF_6$ 3,2 и $Sb_2O_3$ 0,5 отличается высоким коэфф. расширения, высокой твердостью и сцепляемостью, водостойкостью, хорошим блеском, сохраняющимся в условиях эксплуатации при переменной погоде. Эмали 2-го типа показали высокую стойкость против воздействия р-ра 10%-ной лимонной к-ты, 7%-ной $CH_3COOH$, 5%-ного $Na_2CO_3$, солевого тумана, а также хорошую термич. стойкость при резкой смене т-ры от 180 до 15,5°. В состав эмалей входят также $K_2Cr_2O_7$ в кол-ве 0,17 вес. ч., играющих роль пассиватора Al и тем самым улучшающего его антикоррозионные свойства. Эмаль может наноситься распылением или окунанием. Al-сплавы типа A-SG рекомендуется предварительно подвергать хим. оксидированию в р-ре, содержащем (в *г*): $Cr_2(SO_4)_3$ 2, $CrO_3$ 98, NaOH 117 и воды 783, при 40—49° в течение 4—7 мин. Такая обработка улучшает сцепление и предотвращает скалывание эмалей. Спекание эмалей длится 5 мин. при 540°. Эмалированию могут подвергаться также предварительно оксидированные сплавы марок A-$G_1$, A-$G_3$, A-$Z_4$G. Наилучшие результаты дает литейный сплав A-$S_5$. Я. Матлис

**36494. К вопросу применения покрытий из пластмасс методом пламенного напыления с помощью кислородно-ацетиленовой или кислородно-пропановой горелки. Кошетье** (Note sur les recouvrements obtenus par projection de plastiques au pistolet oxy-acétylénique ou oxy-propane. Cauchetier J.), Galvano, 1956, **25**, № 234, 31—32 (франц.)

Дан ряд практич. указаний по вопросу технологии нанесения покрытий из пластмасс методом газопламенного напыления. Указывается, что названным методом могут наноситься покрытия из полиэтилена, винилацетата и др. В пром-сти эксплуатируются емкости диам. или высотой до 4—5 *м*, покрытые различными пластмассами указанным методом. Я. Матлис

**36495. Применение новых материалов для антикоррозионной защиты деталей бумагоделательных машин. Левинсон А. М., Свитнева А. В.** В сб.: Бумагоделат. машиностроение. Вып. 5. М.— Л., Машгиз, 1956, 157—161

Рекомендуются полиэтиленовые покрытия, наносимые из порошков методом газопламенного напыления и устойчивые в агрессивных средах бумажного, пергаментного и целлофанового производства. В. Левинсон

**36496. Обкладка пуансонов эпоксидными смолами. Делмонт** (Forming with epoxy-faced dies. Delmonte John), Tool Engr, 1956, **37**, № 1, 84—86 (англ.)

Одной из новых областей применения эпоксидных

смол является обкладка ими пуансонов. При соответствующем подборе наполнителя или рецептуры модифицирования эпоксидные композиции приобретают механич. свойства, прочность и эластичность. Применявшиеся ранее Pb-пуансоны, менялись после формовки 10 изделий, тогда как пуансоны, обложенные эпоксисмолами, выдерживают 50—100 ударов. Т. Фабрикант

**36497. О значении подготовки поверхности металла перед окраской. Рабате** (De l'importance de la mise en état des surfaces métalliques avant peinturage. Rabaté J.-L.), Ann. Inst. techn. bâtim. et trav. publics, 1956, 9, № 101, 415—418 (франц.; рез. англ.)

Рассмотрено с физ. и хим. точек зрения влияние окалины, ржавчины, жировых в-в и воды на красочную пленку. Указаны достоинства и недостатки, а также характерные условия применения механич. и хим. способов подготовки поверхности к окраске. Микрогеометрия поверхности — не менее важное условие, определяющее качество красочного покрытия. Микронеровности поверхности, особенно при нанесении покрытия кистью, обусловливают наличие прерывистостей в красочной пленке, увеличивающихся при высыхании. Рекомендуется 2-слойная грунтовка. Предложен новый тип ускоренных испытаний красок для наружных покрытий. Т. Шалаева

**36498. Электростатическое хлопьевидное покрытие. Берд** (Electrostatic flock — finishing. Bird V.), Organ. Finish., 1956, 17, № 4, 18 (англ.)

Описывается процесс нанесения покрытия, имеющего вид ворсистого материала, бархата, заключающийся в нанесении коротких текстильных волокон в электрич. поле на поверхность, покрытую спец. клеящим в-вом, напр. на основе полиакриловых эфиров. Т. Фабрикант

**36499. Электрохимическое изучение пленок красок на металлах. Брейшер** (Electrochemical studies of paint films on metals. Brasher D. M.), Electroplat. and Metal Finish, 1956, 9, № 9, 280—284 (англ.)

Изучение влияния толщины пленки, типа покрытия, подготовки поверхности и условий эксплуатации на длительность службы красочного покрытия, путем измерения электродного потенциала, электрич. сопротивления и электрич. емкости окрашенных металлич. образцов, при погружении их в водн. среду, показало, что существует зависимость между электродным потенциалом и потерей веса образца. В начале наблюдалось возрастание значения потенциала при очень малой потере веса, затем быстрое падение потенциала и ускорение потери веса, с увеличением площади ржавления. Т. Фабрикант

**36500. Электрокинетические свойства красок и проницаемость покрытий. Лепинь Л., Мягков Н.,** Latv. PSR zinātņu Akad. Vēstis, Изв. АН ЛатвССР, 1956, № 8, 143—152

Изучали электрокинетич. свойства некоторых красок, а именно электрофоретич. подвижность и защитные свойства пленок на металле. Эмульсию, приготовленную путем взбалтывания 0,2 ч. краски с 50 *мл* 0,001 н. р-ра KCl и разб. 250 *мл* того же р-ра, подвергали микроэлектрофорезу. Электрофоретич. подвижность рассчитывалась по ф-ле $U = u_{наб}\, q\varkappa/i$, где $U$ — наблюденная скорость передвижения частиц, $q$-сечение кюветы, $i$ — сила тока, $\varkappa$ — уд. электропроводность эмульсий. Защитная способность или непроницаемость покрытий исследовалась путем измерения плотности тока, возникающего в гальванич. элементе, составленном из Fe-электрода с нанесенным на него испытуемым покрытием и другого электрода — Zn и Ag, так, что в одном случае защищенным покрытием оказывался анод (Fe — Ag), а в другом — катод (Fe—Zn). В качестве электролита во всех условиях был взят 3%-ный р-р KCl. Исследованием установлено, что поведение лакокрасочных покрытий на катоде и аноде различно. При нанесении покрытия на катод более высокий отрицательный заряд частиц (т. е. частицы с большей электрофоретич. скоростью) ухудшает защитные свойства покрытия, т. е. покрытие обладает большей проницаемостью. Покрытие с более высоким отрицательным зарядом, нанесенное на анод, улучшает защитные свойства. Таким образом, покрытия с положительно заряженными частицами более эффективны на катодных участках и с отрицательными — на анодных. Т. Фабрикант

**36501. Эффективный способ борьбы с коррозией при орошении корпусов вращающихся печей. Табакман И.,** Цемент, 1956, № 4, 24—25

Опыт работы одной из печей цементного Щуровского з-да показал, что эффективная защита корпусов вращающихся печей от коррозии и образования накипи может быть осуществлена путем добавления в орошающую воду от 6 до 10 ч. гексаметафосфата Na (I) на 1 $м^3$ воды. При условии применения I на поверхности корпуса печи образуется фосфатная гелеобразная пленка толщиной 2—3 *мм*, не увеличивающаяся в процессе дальнейшего орошения. В случае прекращения орошения фосфатная пленка и превращается в порошок. Приведено описание установки для дозировки I, изготовленной по чертежам Ниицемента и института Водгео. М. Кристаль

**36502. Коррозия теплообменников. Андрес** (Corrosion in the boiler. Andres R. F.), Industr. and Engng Chem, 1954, 46, № 5, 990—992 (англ.)

Описана хим. обработка воды с целью образования на внутренней поверхности аппаратуры защитной пленки из $Fe_3O_4$, уменьшающей коррозию. М. Мельникова

**36503. Электрохимическая защита дуралюмина. Герасимов В. В., Розенфельд И. Л.,** Ж. физ. химии, 1956, 30, № 8, 1816—1820 (рез. англ.)

Исследование влияния катодной защиты на скорость коррозии (СК) и глубину коррозионных поражений (ГКП) плакированного дуралюмина (Д16) с толщиной плакировки 4μ и 2μ в 1,5%-ном р-ре NaCl показало, что при катодной поляризации $D$ 2—3 *μа/см²* СК Д16 увеличивается в 1,5 раза, но ГКП уменьшается в 5—6 раз. Потенциал защищаемого Д16 необходимо поддерживать в интервале от —0,6 до —0,8 *в* по отношению к нормальному водородному электроду. При увеличении защитного потенциала до —1,0 *в* возможна перезащита Д16, в результате чего СК возрастает в 6 раз, а ГКП уменьшается всего лишь в 2,5 раза. Изучение влияния скорости перемешивания р-ра на кинетику катодного процесса, величину и характер коррозии Д16 показало, что при постоянной плотности защитного тока 5 *μа/см²* увеличение скорости вращения мешалки значительно повышает СК и оказывает сравнительно небольшое влияние на ГКП. В размешиваемом электролите предельный диффузионный ток зависит от состояния поверхности Д16, что объясняется различной величиной поверхности, на которой протекает катодный процесс ионизации кислорода. П. Щиголев

**36504. Катодная защита аппаратов и турбопроводов на текстильных предприятиях. Курциус** (Kathodischer Schutz von Apparaten und Rohrleitungen in Textilbetrieben. Curtius H.), Z. ges. Textiling., 1956, 58, № 15, 594, 596 (нем.)

Описаны условия применения катодной защиты в текстильной пром-сти. Конденсаторы защищаются при помощи трех Mg-анодов. На многих всасывающих насосах для защиты устанавливают два Mg-анода. При скорости потока в защищаемом аппарате 0,5 *м/сек* достаточна плотность тока 100 *ма/м²*, тогда как при скорости 3 *м/сек* плотность тока должна быть равна 1000—

2500 *ма/м²*. Для защиты могут применяться аноды и из чистого Zn (99,9%). Для применения гальванич. анодов сопротивление воды в аппарате должно быть низким, а т-ра не слишком высокой. Миним. содержание соли в воде в случае защиты должно быть 50 *мг/л*. При средних значениях сопротивления применяется прямое присоединение анода к защищаемому аппарату, при высоких значениях присоединение через сопротивление. Катодная защита заслуживает большого внимания и при использовании ее в ряде других аппаратов в текстильной пром-сти: котлов, водоподогревателей, моечных машин и т. д. В. Притула

36505. **Коррозия обсадных труб на газовом месторождении Хьюготон.** Когер (Casing corrosion in the Hugoton Gas Field. Koger W. C.), Corrosion, 1956, **12**, № 10, 47—52 (англ.)

Полученные сведения по эксплуатации 5739 продуктивных скважин (С) примерно для 70% С указывает на наличие 56 С, из которых 27 имели средний эксплуатационный срок в 14,8 лет, 26 7,1 года и 1 только 2,7 года, имевших повреждения обсадных труб вследствие коррозии (К). Перечисляются методы ремонта С, причем наиболее часто применялся способ цементирования, в то время как 6 С пришлось забросить из-за образования пробки. Большинство С имело изоляцию сливных линий от головки С, так как ток в них иногда достигал 2 *а*, однако эти токи не были основной причиной К, поскольку их устранение не исключило появления повреждений обсадных труб этих С. Анализ расположения повреждений показал, что большинство их находилось на глубине 396—610 *м*. Результаты повреждения оказывались очень тяжелыми. Так, в одном случае из 9 С, получивших повреждения, 3 были полностью закупорены, а потеря производительности остальных была равноценна потере еще 3,5 С. Так как опасность К для месторождения была признана значительной, были проведены дополнительные исследования, в том числе и электрохим., на 4 С, которые показали, что внутренняя К труб не представляла большой опасности. Перелом кривой ток — потенциал, изображенной в полулогарифмич. масштабе, показал необходимый защитный ток для наружной поверхности обсадных труб. Эти данные имели хорошую корреляцию с результатами, полученными при снятии профиля потенциала по разрезу С. В некоторых случаях результаты позволяли предполагать действие на трубы сульфат-восстанавливающих бактерий. Было решено для защиты обсадных труб С данного месторождения применять катодную защиту. Измерения потенциалов С при включенных и выключенных выпрямителях катодных станций, показали, что включение вызывало сдвиг потенциала С в положительную сторону более чем на 1 *в*. Защитные условия на С были достигнуты только при осуществлении дренажа, показавшего течение тока в 2,2 *а*. В. Притула

36506. **Применение катодной защиты для обсадных труб 48 скважин Уаском.** Доремус, Мах, Лоник (Application of cathodic protection to 48 well casings and associated production facilities at Waskòm field. Doremus G. L., Mach W. W., Lawnick J. J.), Corrosion, 1956, **12**, № 8, 61—67 (англ.)

В связи с коррозией обсадных труб скважин на промысле Уаском, находившихся в эксплуатации в течение длительного срока, а также деэмульгатора (в местах контакта с промысловым рассолом), было решено применить катодную защиту. На основании установления места основных повреждений коррозией и снятого профиля потенциалов при наложенном токе необходимый дренажный ток для каждой скважины на этом промысле был принят равным 1,5—2 *а*. Источниками тока служили выпрямители, а заземлениями — отдельные нефтяные и газовые линии. Все 4 запроектированных выпрямителя давали 170 *а* тока при напряжении от 18 до 28 *в*. Проект защиты деэмульгатора был рассчитан на получение защитной плотности 107,5 *ма/м²* при напряжении на выпрямителе 6 *в* и токе 25 *а*. После выполнения проекта защиты оказалось, что намеченных 170 *а* было достаточно для полной защиты только 27 скважин, в то время как остальные 21 скважина получили лишь частичную защиту. Установленные дополнительно еще 2 маленьких выпрямителя на 35 *в* и 9 *а* обеспечили полную защиту еще 7 скважин. Для достижения полной защиты остальных 14 скважин пришлось установить до 20 Mg-анодов весом по 7,7 *кг* на каждой скважине, дававшие выход тока 80 *ма* каждый. Всего было установлено 206 Mg-анодов, дававших 16,5 *а* дополнительно к 188 *а*, получаемых от всех выпрямителей. Достаточность защиты была проверена затем при помощи построения кривой ток — потенциал в полулогарифмич. масштабе. Точка перелома определяла необходимый для защиты ток, который измерялся в точке дренажа. Однако получаемые таким образом критерии оказались почти в 2 раза больше намеченных. Это может быть объяснено тем, что при последнем методе принимается во внимание защита главным образом верхней части обсадных труб, тогда как при 1-м способе учитывается, очевидно, вся глубина вплоть до 1830 *м*. В. Притула

36507. **Коррозия килей судов от воздействия блуждающих токов в результате электросварки.** Джаннотти (Le corrosioni delle carene per correnti vaganti da saldatura elettrica. Misure preventive e pitturazione. Giannotti M.), Riv. marittima, 1956, **90**, № 5, 292—300 (итал.)

Рассмотрено влияние на коррозию (К) килей судов блуждающих токов, которые могут возникать во время электросварочных работ. С целью предохранения от К новых судов предлагается следующая обработка поверхности киля: очистка песком с водой; промывка струей пресной воды под давлением; фосфатирование в р-ре, содержащем 25 об. % фосфатирующего в-ва; нанесение двухслойного антикоррозионного покрытия из синтетич. смол либо с пигментом, либо с наполнителем, не чувствительным к конц. щелочам и к-там. Для старых судов: в местах, поврежденных К или в местах нарушения окраски — сухая очистка стальными щетками; обработка 50 об. % р-ром $Na_3PO_4$ для нейтр-ции кислой р-ции, фосфатирование в 25%-ном (по объему) р-ре фосфатирующего в-ва для удаления окисной пленки, фосфатирование в 50%-ном (по объему) р-ре; нанесение 2 слоев антикоррозионного покрытия; нанесение 2 слоев водостойкой краски. При проведении сварочных работ генераторы должны быть хорошо изолированы от земли. По всей длине палубы устанавливается железная штанга, изолированная от палубы деревянными подкладками и листовой резиной. В средней части штанги к ней присоединяются все отрицательные полюса генераторов, другой конец кабеля сварщик приваривает к конструкции киля, желательно вертикальной, вблизи места работы. Это уменьшает возможность возникновения блуждающих токов. Я. Лапин

36508. **Катодная защита от почвенной коррозии при помощи гальванич. анодов. I.** Маркович (Über den «Kathodischen Korrosions schutz» auf galvanischem Wege im Boden I. Markovic T.), Werkstoffe und Korrosion, 1956, **7**, № 10, 566—570 (нем.; рез. англ., франц.)

Исследование работы коротко замкнутых гальванопар из Fe и Zn или Mg, помещенных в почвы с различной степенью насыщ. водой, показало, что в почвах, полностью не насыщ. водой, коррозия защищаемого железа увеличивается с увеличением влажности. Однако после достижения точки насыщения коррозия

Fe резко падает до незначительной величины, оставаясь постоянной при дальнейшем увеличении влажности. Приводятся кривые тока гальванопар Fe — Zn и Fe — Mg в не насыщ. и насыщ. водой почвах в зависимости от времени испытания, а также ф-лы и кривые зависимости потерь анода в гальванопаре (Zn или Mg) от потерь катода (Fe) для насыщ. и не насыщ. водой почв. Кривые показывают, что в не насыщ. водой почве эти кривые имеют форму параболы. Периодич. изменения насыщения почвы водой заметно влияют на скорость Fe, подлежащего защите. Величина коррозии Fe при этом пропорциональна общей продолжительности времени, в течение которого почва неполностью насыщена водой. В. Притула

**36509. Оборудование для коррозионных испытаний.** Мердисон (Corrosion testing equipment. Murdison A. R.), Pipe Line News, 1956, **28**, № 10, 69—70, 72, 74—75 (англ.)

См. РЖХим, 1957, 3230.

**36510. Коррозионная стойкость стекловидной эмали к детергентам.** Гаррис, Креймер, Трекслер (Detergent corrosion test for vitreous enamel surfaces. Harris J. C., Kramer M. G., Trexler M. V.), ASTM Bull., 1956, № 216, 61—64 (англ.)

Описывается метод испытания на коррозию различных стекловидных эмалей в условиях воздействия на них водорастворимых моющих средств, состоящий в кипячении образцов эмали в течение нескольких 2-часовых циклов в р-ре испытуемого детергента. Оценка коррозионного действия дается по изменению внешнего вида и веса образца. Испытание может быть проведено в обычном лабор. оборудовании. Т. Фабрикант

**36511 П. Эмульсионный способ очистки металлических поверхностей с одновременной их пассивацией.** Келлер, Кемпф (Sätt att rengöra metallytor innefattande borttagning av vidhäftande fett- och sumtspartiklar jämte rost och slagg eventuellt under samtidig passivering, jämte emulsionsrengöringsmedel för genomförande av sättet. Keller H., Kempf H.) [Metallgesellschaft A.-G.]. Швед. пат. 149594, 12.04.55

Способ очистки металлич. поверхностей от жира, пыли, ржавчины и шлака с одновременной их пассивацией заключается в обработке металлич. поверхности ручным способом, а затем эмульсией, состоящей из одного или более органич. р-рителей, воды, наименее активного неионного эмульгатора, анионоактивного эмульгатора, неомыляемого масла и кетоспирта. Я. Лапин

**36512 П. Хранение и транспортировка агрессивных продуктов, а именно, газообразующих жидкостей.** Дунглер (Procédé de manipulation de produits corrosifs, notamment de fluide gazeux, et dispositifs pour sa mise en oeuvre. Dungler Julien). Франц. пат. 1108028, 9.01.56

Патентуется метод и устройства, позволяющие транспортировать и хранить агрессивные жидкости в газообразном или парообразном состоянии, с помощью аппаратов и коммуникаций, изготовленных из железа, стали, дерева и др. материалов, которые обычно подвергаются коррозии при соприкосновении с этими продуктами. Жидкость переводится в состояние перегретого пара в случае конденсируемых паров или в состояние сухого газа, если он был увлажнен, и поддерживается в таком виде в течение всего времени соприкосновения с защищаемым материалом. Емкости для хранения, а также трубопроводы, снабжены спец. нагревательными устройствами, позволяющими компенсировать потери тепла газов, и тем самым поддерживать их в сухом состоянии. В качестве трубопроводов используются две концентрич. трубки, из которых внутренняя служит для пропускания сухих газов или перегретых паров, а наружная — для пропускания нагревающей жидкости. Снаружи этот трубопровод имеет теплоизоляцию. Я. Матлис

**36513 П. Химическое никелирование** (Chemical nickel plating) (General American Transportation Corp.). Австрал. пат. 166564, 2.02.56

Патентуется процесс хим. никелирования твердого каталитич. материала в р-ре соли никеля и гипофосфита. Ванна работает при строгом соблюдении отношения соли никеля и гипофосфита, абс. конц-ии гипофосфита и pH. Процесс никелирования производится при т-ре, близкой к т-ре кипения р-ра. Охладившийся р-р направляется в спец. подогреватель, откуда снова передается в ванну никелирования. В то время, как часть р-ра находится в ванне никелирования, другая часть нагревается в подогревателе. Этим обеспечивается непрерывность работы ванны хим. никелирования. Е. Ерусалимчик

**36514 П. Ингибитор коррозии.** Швёглер, Хаттер, Доберт (Corrosion inhibiting structure. Schowoegler Edward J., Hutter Clemens A., Daubert George A.) [Daubert Chemical Co.]. Канад. пат. 515702, 16.08.55

Композиция, применяемая в качестве замедлителя коррозии, вызываемой обычно загрязненной атмосферой, состоит из внутреннего слоя, пропитанного тормозящим коррозию составом из органич. амида и неорганич. нитрита и $NH_4NO_2$, и внешнего непроницаемого для паров слоя, связанного с внутренним слоем. П. Щиголев

---

**См. также:** Теоретические вопросы: анодное поведение Fe в NaOH 34057; замедление коррозии 34058. Защита от коррозии; защитные покрытия 35970; силиконовые смолы 35975; эпоксидные смолы 35980, 36004; виниловые краски 35992, 36005; органич. покрытия 36000, 36001; трубы из пластмасс 35850

# ПРОЦЕССЫ И ОБОРУДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

## ПРОЦЕССЫ И АППАРАТУРЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Редакторы *В. А. Жужиков, Б. Г. Лукьянов, В. Г. Фастовский*

**36515. Фотографический метод в исследовании процессов и аппаратов химической технологии.** Коулсон, Домбровский (Photographic studies in chemical engineering research. Coulson J. M., Dombrowski N.), J. Photogr. Sci., 1955, **3**, № 3, 88—94 (англ.)

С помощью этого метода возможно: 1) замедленное наблюдение процесса и его отдельных стадий; 2) проведение колич. измерений, если другие методы более сложны или неприемлемы; 3) получение видимого изображения. Описана техника фотографич. исследования измельчения в-ва (напр., в шаровой мельнице); абсорбции на поверхности раздела жидкость — газ; уноса жидкостей газами; экстракции в системе жидкость — жидкость; смешения жидкостей и кристаллизации. С. Бонгард

**36516. Достижения в области техники высокого вакуума.** Шефер (Einige neuere Entwicklungen auf dem Gebiet der Hochvakuumtechnik. Schaefer

K. A.), Tekn. kemian aikakauslehti, 1956, **13**, № 18, 593—598 (нем.)

Рассмотрено получение, измерение и применение высокого вакуума. Описаны насосы для получения остаточного давления до $10^{-3}$ *мм* рт. ст., ультравакуумметры на давления до $10^{-10}$ *мм* рт. ст. и полностью автоматизированные установки. В. Жужиков

**36517. Уравнение равномерного движения жидкости в трубах и его применение для расчета потерь напора. Цейтлин А. С.**, Гидротехн. стр-во, 1956, № 9, 54--56

Предложено расчетное ур-ние для определения потерь напора в условиях равномерного движения жидкостей в трубах при ламинарном, переходном и турбулентном режимах: $I = 3.26vM/D^2$, где $I$ — гидравлич. уклон в *м* вод. ст.; $v$ — скорость движения жидкости *м/сек*; $D$ — диаметр трубы в *м*; $M = av/a_1 — +\nu$, $a_1 = D^{-0,75}$, где $\alpha$ — коэфф., характеризующий абс. шероховатость, $+\nu$ — коэфф. кинематич. вязкости, *м²/сек*. Опытные данные достаточно хорошо согласуются с полученным ур-нием. В. Реутский

**36518. Волновое движение на поверхности разделенного течения в горизонтальных трубах. Мологин М. А.**, Ж. техн. физики, 1956, **26**, № 8, 1823—1835

Изучалось волновое движение на поверхности раздела фаз газ — жидкость в области перехода пробкового течения в разделенное для труб диам. 25, 50, 75 и 100 *мм* и длиной 15 *м*. В результате анализа опытных данных по волновому движению были выведены эмпирич. ур-ния для подсчета амплитуды, длины, периода и скорости распространения волны. В. Реутский

**36519. Изучение фильтрации запыленного воздуха. Оява, Ито, Сумикава** (濾過收塵に關する基礎實驗. 大山義年, 伊藤四郎, 澄川昌三) 化學工學, Кагаку когаку, Chem. Engng (Tokyo), 1954, 18, № 4, 194—195 (япон.)

Определены сопротивления различных сортов хлопчатобумажной и шерстяной ткани и уд. сопротивление слоя пыли, а также эффективность разделения на фильтре с горизонтальной фильтрующей перегородкой. М. Гусев

**36520. Адсорбция и фильтрация. Их применение в процессах очистки. Папен, Шассиньё** (L'adsorbtion et la filtration. Leurs applications dans l'industrie du nettoyage à sec. Papin R., Chassigneux L.), Teinture et nettoyage, 1956, **9**, № 90, 23, 25, 27, 29, 31, 33 (франц.)

Обзор. З. Хаимский

**36521. Сепарация твердых частиц от жидкости. Кахан** (Solids — liquid separation. Kahane B.), Canad. Chem. Process., 1956, **40**, № 9, 50—52, 54, 56 (англ.)

Описывается принцип действия и устройство двух моделей мокрых вибрационных сит диам. 455 и 1200 *мм*, предназначающихся как для отделения измельченного твердого в-ва от жидкости, так и для ситовой классификации твердых частиц по размерам до 325 меш. (43 μ) включительно. Вибрация эксцентриковая с приводом от установленного внутри сита электродвигателя мощностью 0,25 *л. с.* для меньшей модели и 1 *л. с.* для большей. Приведена схема устройства и перечислены области применения. Ю. Скорецкий

**36522. Об использовании принципа подобия для определения эффективности перемешивания. Шиллер** (Ähnlichkeitsmechanische Bemerkungen zum Mischungseffekt. Schiller Ludwig), Chem.—Ingr-Techn., 1954, **26**, № 6, 338—339 (нем.)

**36523. Эффективность аппарата с мешалкой при небольших колебаниях концентраций. Гутофф** (Efficiencies of mixing tanks in smoothing concentration fluctuations. Gutoff Edgar B.), Industr. and Engng Chem., 1956, 48, № 10, 1817—1818 (англ.)

Предложен метод расчета эффективности аппарата с мешалкой (А) для случая, если колебание конц-ии выражается синусоидальной кривой. Указывается, что под эффективностью А понимается уменьшение колебания конц-ии при прохождении материала через А, а под эффективностью смешения — отношение эффективности данного А к эффективности А с идеальным перемешиванием. В соответствии с этими определениями для расчета эффективности А при максим. колебании конц-ия на выходе (при $H/\lambda \geqslant 1/2$) предложено ур-ние: $1 - E_t^0 = (c_0 - \bar{c})_{\text{макс}}/b\bar{c} \approx 1/\{2\pi(H/\lambda) + 1/[2\pi \times (H/\lambda)]\}$, где $E_t^0$ — эффективность А с идеальным перемешиванием; $c_0$ — мгновенное значение конц-ии на выходе в *кг/кг* жидкости; $\bar{c}$ — средняя конц-ия (на входе и выходе) в *кг/кг* жидкости; $b$ — максим. отклонение конц-ии $c_i$ ($c_i$ — мгновенная конц-ия на входе) от среднего ее значения $\bar{c}$ ($b = (c_i - \bar{c})/\bar{c}$); $H$ — время пребывания материала в А в минутах ($H = W/F$); $W$ — кол-во материала в А в *кг*, $F$ — вес. скорость потока на входе и выходе в *кг/мин*; $\lambda$ — время цикла колебания конц-ии в минутах. С. Крашенинников

**36524. Процессы перемешивания. Грин** (Agitation in process design. Green S. J.), Trans. Instn. Chem. Engrs, 1953, **31**, № 4, 327—347 (англ.)

**36525. Потребление энергии лопастными мешалками. Кавахигаси, Ямамото, Исикава** (擢形攪拌羽根の攪拌所要動力. 河東準, 山本一夫, 石川櫻爾), 化學工學, Кагаку когаку, Chem. Engng, 1953, **17**, № 6, 236—240 (япон.)

**36526. Перекачивание жидкостей без насоса. Вальтер** (Pumping liquids without a pump. Walter Leo), Chem. and Process Engng, 1956, **37**, № 11, 392—394 (англ.)

Обзор современных конструкций монтежю и областей их применения. В. Реутский

**36527. Теплоотдача при пузырьковом кипении. I. Высота эффективного перемешивания жидкости пузырьками. Нисикава, Кавано. II. Новые уравнения для обработки данных. Нисикава. III. Влияние давления. Нисикава** (異なる物性値をもつ液體への核沸騰熱傳達. その1. 氣ほうの有効かきまぜ長. 西川兼康, 川野通彦. その2. 新整理式の誘導. その3. 壓力の影響. 西川兼康), 日本機械學會論文集 Нихон кикай гаккай комбунсю, Trans. Japan Soc. Mech. Engrs. 1956, **22**, № 120, 551—556; 557—561; 562—570 (япон.; рез. англ.)

*I*. Экспериментально исследовано влияние высоты столба жидкости $H$ над поверхностью теплоотдачи на процесс пузырькового кипения и найдено, что для каждой жидкости характерна некоторая оптимальная высота $H_e$, на которой перемешивающее действие пузырей наиболее эффективно. Зависимость $H_e$ от условий процесса может быть представлена в виде $H_e/R \sim (\mathrm{Re}_b)^{-1}$, где $\mathrm{Re}_b = d_0U_m/\nu$ — критерий Рейнольдса для поднимающихся пузырей, $R$ — определяющий размер поверхности нагрева, $d_0$ — отрывной диаметр пузырей, $U_m$ — средняя скорость подъема пузырей и $\nu$ — кинематич. вязкость жидкости.

*II*. Основываясь на введенном автором понятии об оптимальной высоте жидкости над поверхностью кипения, выведена новая зависимость для обобщения данных по пузырьковому кипению в большом объеме жидкости. В результате обработки эксперим. данных получено расчетное ур-ние: $Y = 8X^{2/3}$, где $X = [(M^3P)^{-1} \cdot C_p\gamma_1^2/(\lambda\sigma r\gamma_2)]^{0.5} \cdot R^{1,5} \cdot q$, $Y = a \cdot R/\lambda$, $C_p$, $\gamma_1$, $\lambda$, $\sigma$ и $r$ — теплоемкость, плотность, теплопроводность, поверхностное натяжение и скрытая теплота парообразования жидкости, $\gamma_2$ — плотность пара, $R$ — определяющий

размер поверхности нагрева, $q$ — тепловая нагрузка поверхности нагрева и $\alpha$ — коэфф. теплоотдачи; $M = 900$ *м*$^{-1}$ и $P = 1{,}699$ *ккал/час*.

*III*. Если при обработке эксперим. данных по пузырьковому кипению в большом объеме жидкости необходимо учесть влияние давления и загрязнений в жидкости и на поверхности нагрева, то предложенное автором выражение должно быть дополнено соответствующим коэфф. и расчетное ур-ние принимает вид: $Y = 8\,[f_\xi^{2/3} \cdot f_p X]^{3/4}$, где $f_\xi = \xi/\xi_s$, $f_p = P/P_s$, $\xi_s$ — коэфф., учитывающий способность чистой жидкости образовывать пену на чистой гладкой поверхности, $\xi$ — то же для данной жидкости на данной поверхности, $P$ — давление, при котором происходит кипение, и $P_s$ — атмосферное давление. А. Ровинский

**36528. Исправление к статье: Дин «Теплопередача в слоях насадки»** (Correction. Ting Andrew Pusheng), Industr. and Engng Chem., 1956, **48**, № 8, 1382 (англ.)

К РЖХим, 1956, 67346.

**36529. Проектирование теплообменников. Часть III. Гидродинамический и тепловой расчет. Часть IV. Механический расчет. Данохью** (Heat exchanger design. Part III. Fluid flow and thermal design. Part IV. Mechanical design. Donohue Daniel A.), Petrol. Refiner, 1955, **34**, № 11, 175—485; 1956, **35**, № 1, 155—160 (англ.)

*III*. Приведены соотношения гидродинамич. расчета кожухотрубных теплообменников, на основании которых составлены номограммы для определения сопротивления: прямых круглых труб при течении в них жидкостей или газов в ламинарном и турбулентном режимах; поперечных перегородок, устанавливаемых в межтрубном пространстве для изменения направления потока; при поперечном обтекании пучков труб в ламинарном и турбулентном режимах.

*IV*. Приведены ур-ния для расчета на прочность отдельных элементов кожухотрубного теплообменника: трубок, трубных решеток, днищ, фланцев, болтов, корпуса, сварных соединений различных типов. Часть II см. РЖХим, 1956, 77006. Ю. Петровский

**36530. Теплопроводность изоляционных материалов. Саде** (Onderzoek naar de oorzaak van het verschil tussen het werkelijke isolatievermogen von in koeltechnische isolaties toegepaste isolatiematerialen en de isolatiewaarde, die in het laboratorium wordt gemeten. Sadée C. P. M.), Meded. Nederl. verenig. koeltechn., 1956, № 117, 8, 11—14, 17—20, 23—25 (голл.)

Рассмотрены зависимость влагосодержания изоляционных материалов (М) (пробковых и торфяных плит, шлаковой ваты) от относительной влажности воздуха, механизм поглощения водяных паров капиллярами М и последующей их конденсации, что приводит к увеличению теплопроводности ($\lambda$) этих М. Отмечено значительное расхождение между вычисленными и опытными значениями. К. Герцфельд

**36531. Термоизоляционные материалы, используемые в химической промышленности. VI. Лопес-Гомес** (Los aislantes térmicos en la industria química (VI). López Gómez Pedro), Ion, 1956, **16**, № 179, 350—358 (исп.)

Приводится расчет термоизоляции печей. Сообщение V см. РЖХим, 1956, 45697. А. Гутмахер

**36532. Определение оптимальной толщины изоляции холодильников. Азнаворян** (Dimensionarea economică a izolarilor frigorifice. Aznavorian K.), Standardizarea, 1956, **8**, № 7, 36—41 (рум.)

Дано аналитич. решение вопроса об оптимальной толщине изоляции холодильников, и рассмотрено влияние различных факторов, определяющих стоимость изоляции. З. Хаимский

**36533. О применении теплового насоса. Шибяк** (O pewnym zastosowaniu pompy ciepla. Szybiak R.), Przem. chem., 1956, 12, № 2, 115—118 (польск.)

С целью уменьшения тепловых потерь при перегонке рекомендуется использование теплоты конденсации наиболее летучей фракции для испарения разгоняемой смеси. Сжатие паров, выходящих из колонны, осуществляется компрессором, выполняющим роль теплового насоса (ТН). Испаритель в общей системе с ТН является одновременно конденсатором самой летучей фракции. Экономически выгодно применять системы с ТН для перегонки смесей жидкостей с близкими т-рами кипения (напр., фенолы) и однородных жидкостей с небольшим содержанием примесей, напр., очищ. нафталин). A. Wielopolski

**36534. Свойства холодильных агентов. Андреев** (La grande famille «Freon» s'elargit. Andreieff Georges), Rev. prat. froid, 1956, **12**, № 35, 17—20, 43 (франц.)

Рассмотрены основные свойства хладагентов и их влияние на холодопроизводительность и другие характеристики холодильных установок. З. Хаимский

**36535. Фильтрование и обезвоживание холодильного агента в холодильных установках, работающих на $CH_3Cl$ или фреоне-12. Эбер** (Le filtrage et l'épuration du fluide dans les installations réfrigérantes automatiques à $CH_3Cl$ et F12. Hebert Gaston), Rev. prat. froid, 1956, **12**, № 36, 17—18 (франц.)

Указаны недостатки применяемых войлочных фильтров и осушителей хладагентов (Х) (малый срок службы и др.). Предложены фильтры, собранные из дисков, изготовленных из металлич. сеток возрастающей толщины; такие фильтры засоряются медленнее. Для сушки Х предложено применять перфорированные элементы, наполненные водоотнимающим средством. Новая система очистки Х является более дорогой, но период ее непрерывной работы значительно удлиняется. З. Хаимский

**36536. Практическая химия для инженеров-эксплуатационников. Галогенированные углеводороды. Версаги** (Practical chemistry for service engineers. Halogenated hydrocarbons. Versagi Frank J.), Refrig. Serv. and Contract., 1956, **24**, № 6, 34—37 (англ.)

Приведены элементарные сведения о хим. строении и свойствах различных фреонов. С. Гордон

**36537. Основные методы определения рабочих характеристик дымовых труб. Браун, Колборн** (Fundamentals of chimney performance. Brown W. G., Colborne W. G.), Canad. J. Technol., 1956, **34**, № 5, 354—365 (англ.)

Приведены ур-ния для расчета тонкостенных металлич. дымоходов (Д) при отсутствии радиационных теплопотерь. Описана методика моделирования процесса изотермич. тяги с целью определения необходимых расчетных коэфф. и приведены эксперим. данные, полученные на Д с номинальной высотой 1,2; 1,8 и 2,4 *м*. Рассмотрены также методы расчета кирпичных Д различной формы. Б. Сумм

**36538. Методы повышения производительности выпарных аппаратов. Ружицкий** (Methods utilized to increase evaporator capacity. Rozycki J. V.), Pulp and Paper Mag. Canada, 1956, **57**, № 11, 151—154 (англ.)

Для повышения производительности выпарных аппаратов в производства целлюлозы рекомендуется: 1. Трубчатку 1-го корпуса выполнять 2-ходовой, что увеличивает скорость жидкости в ней и повышает коэфф. теплопередачи; в первой части трубчатки, где вязкость упариваемых щелоков остается сравнительно низкой, создаются благоприятные условия теплообмена, что позволяет рационально распре-

делить поверхность теплопередачи, отведя бо́льшую ее часть для упаривания конц. щелоков. 2. Увеличить полный температурный перепад на выпарной установке, применяя для обогрева 1 корпуса пар предельно допустимого давления (4,5 *ати* для типовых аппаратов). 3. Применять подогреватели жидкости, поступающей на упаривание, что разгружает выпарные аппараты. 4. Применять более длинные трубки (7,5—9,5 *м* вместо 4,5—5 *м*), что значительно увеличивает производительность. Если в результате осуществления перечисленных мероприятий производительность установки повысится на 5—10%, то вспомогательное оборудование (щел. насосы, вакуум-насосы, коммуникации) не требует замены; если же эффект оценивается более чем в 10%, то необходимо произвести частичную замену этого оборудования. Ю. Петровский

**36539. Коэффициенты теплоотдачи в пленочных выпарных аппаратах. Часть II. Коулсон, Мак-Нелли** (Heat transfer in a climbing film evaporator. Part II. Coulson J. M., McNelly M. J.), Trans. Instn Chem. Engrs, 1956, **34**, № 3, 247—257 (англ.)

Исследовано кипение ряда жидкостей (воды, этанола, четыреххлористого углерода, изопропилового спирта, керосина, толуола, циклогексана) при вынужденной конвекции в вертикальных серебряных трубках (Т) с внутренним диам. 6, 13, 19 и 25 *мм*, а также в медной Т диам. 13 *мм* и Т из нержавеющей стали. Все Т одинаковой высоты 1600 *мм*. Для обогрева Т применялись различные способы: электрообогрев, циркуляционный обогрев органич. жидкостями и перегретой водой под повышенным давлением, а также паровой обогрев. Опытная установка описана ранее (РЖХим, 1955, 1550). Большинство измерений произведено при обогреве трубки циркуляционной перегретой водой, предельный расход которой достигал 1630 *кг/час*; во всех режимах поток воды был турбулентным, что позволяло точно оценивать значение коэфф. теплоотдачи от воды к стенке Т, а затем по общему коэфф. теплопередачи определять коэфф. теплоотдачи ($h_B$, *ккал / м² час град*) от стенки Т к кипящей жидкости. Опытные данные наносились на график $h_B = f(\Delta t)$, где $\Delta t$-разность т-р греющей поверхности и кипящей жидкости; они отчетливо определяют три области: 1) при малых $\Delta t$ (< 15 — 20°) конвективный перенос тепла от слоя жидкости, движущейся вдоль стенки, к паровому ядру потока; 2) при средних $\Delta t$ ядерное кипение; 3) при больших $\Delta t$ пленочное кипение. В области ядерного кипения $h_B$ пропорционален $(\Delta t)^{2,22}$ или $(Q)^{0,69}$, где $Q$—уд. тепловая нагрузка, *ккал/м² час*. При конвективном переносе тепла (малые $\Delta t$) опытные данные с точностью до ± 20% отображаются ур-нием: $Nu = (1,3 + C \cdot d) \{Pr_L^{0,9} \cdot Re_L^{0,23} Re_v^{0,31} (\rho_L / \rho_v)^{0,25} (\mu_v / \mu_L)\}$, где $Nu = h_B \cdot d / k_L$; $d$ — внутренний диаметр трубки, *м*; $k_L$-теплопроводность жидкости, *ккал/м час град*; $C = 39$ — эмпирич. коэфф., $м^{-1}$; $Pr_L = c \cdot \mu_L / k_L$; $c$ — теплоемкость жидкости, *ккал / кг град*; $\mu_L$— вязкость жидк., *кг/м час*; $Re_L = 4W_f / (d\mu_L)$; $W_f$ — расход жидкости, *кг / час*; $Re_v = QL / (\lambda \cdot \mu_v)$, $L$ — длина трубки, *м*; $\lambda$ — скрытая теплота испарения, *ккал / кг*; $\mu_v$ — вязкость пара, *кг / м час*; $\rho_L$, $\rho_v$ — плотность жидкости и пара, *кг / м³*. Материал поверхности нагрева мало влияет на теплоотдачу. С увеличением высоты трубки $L$ коэфф. $h_B$ возрастает пропорционально $L^{0,5}$. При анализе механизма процесса теплоотдачи авторы пользуются результатами исследования двухфазного потока при кипении в вертикальных трубах, выполненного Костериным (Изв. Груз. фил. АН СССР, 1949, **12**, 824). Ю. Петровский

**36540. Выпарная установка из стекла. Скотт** (How to build and use glass evaporation plant. Scott R.), Food Manufacture, 1956, **31**, № 7, 291—294, 296 (англ.)

Описаны выпарные установки лабор. типа, в которых использованы стеклянные трубы и другие детали из жаростойкого стекла. Н. Павлушкин

**36541. Термодинамический анализ процесса выпаривания в термокомпрессионной установке. Маэдзава** (自己蒸氣壓縮法による食鹽水濃縮のエントロピー解析. 前澤昌武), 化學工學, Kagaku kogaku, Chem. Engn (Tokyo), 1955, **19**, № 9, 436—439 (япон.)

Рассмотрен баланс энтропии в каждой части термокомпрессионной системы с целью повышения эффективности процесса. В качестве примера вычислены необратимые потери при выпаривании р-ра соли.

Chem. Abstrs. 1956, № 1, 46h. M. Hirata

**36542. Тепло- массопередача в зернистом слое. III. Определение коэффициентов массопередачи в движущемся зернистом слое. Гусев И. В., Никитина Н. И., Аэров М. Э.**, Ж. техн. физики, 1956, **26**, № 9, 2005—2007

Определены коэфф. массопередачи при испарении нафталина с поверхности неподвижных и движущихся гранул в потоке воздуха; скорость испарения нафталина определялась взвешиванием зерен до и после опытов, проводимых в области значений $Re_э = 5 \div 150$. Полученные результаты обработаны в безразмерных параметрах; методика обработки опытных данных описана в первых двух сообщениях (РЖХим, 1956, 80326). Найдено, что коэфф. массопередачи имеет одинаковое значение при неподвижном и движущемся зернистом слое и остается постоянным при изменении скорости движения зерен от 6 до 60 *см/мин*.

А. Ровинский

**36543. Массообмен между плоской поверхностью и текущей по ней пленкой жидкости. Крамерс, Крейгер** (Mass transfer between a flat surface and a falling liquid film. Kramers H., Kreyger P. J.), Chem. Engng Sci., 1956, **6**, № 1, 42—48 (англ.; рез. франц.)

Дано теоретич. решение задачи о массообмене между плоской поверхностью из растворимого в-ва и пленкой р-рителя, текущей вдоль нее, в котором игнорируется мол диффузия в направлении потока. Получено общее выражение для среднего (на длине $x$) коэфф. массоотдачи ($\bar{k}$, *м / сек*): $\bar{k} = 0,808 (aD^2 / x)^{1/3}$, где $D$ — коэфф. диффузии, *м² / сек* и $a = dv / dy$ — градиент скорости, $сек^{-1}$ Для случая течения жидкости вдоль наклонной поверхности под действием силы тяжести ур-ние принимает вид: $\bar{k} = [\nu x^3 / (g_x^2 D^6)]^{1/9} = 0,808 (F)^{1/9}$, где $\nu$ — кинематич. вязкость, *м²/сек*; $g_x = g \sin \alpha$; $g = 9,81$ *м/сек²*; $\alpha$ — угол наклона поверхности к горизонту; $F$ — функция критерия $Re = 4\Gamma_v / \nu$; $\Gamma_v$ — объемная скорость, *м³ / сек·м*. Ур-ние справедливо в том случае, когда проникновение частиц растворяемого в-ва в жидкость ограничивается областью с постоянным градиентом скорости. Для проверки сделанных выводов исследовано растворение бензойной к-ты в воде, стекающей тонким слоем по гладкой наклонной поверхности шириной 100 *мм*. На расстоянии 330 *мм* от места ввода воды размещался брусок бензойной к-ты шириной 80 *мм*; длина бруска изменялась в пределах 5—80 *мм*, причем омываемая водой поверхность бруска лежала в одной плоскости с направляющей поток наклонной поверхностью. Экспозиция бруска к-ты составляла 3—15 *мин.*, после чего он подсушивался в течение 1 часа при 40° и взвешивался для определения кол-ва растворившегося в-ва. Опыты производились при 4 значениях $\Gamma_v = 17,1 \times 10^{-4}$; $12,8 \times 10^{-4}$; $8,3 \times 10^{-4}$ и

3,9 × $10^{-4}$ *м³/сек м*; угол наклона поверхности α = 80, 45 и 6°; т-ра во всех опытах равнялась 21°. По опытным данным вычислялись значения $(F)^{1/3}$ по приведенному выше ур-нию, которые затем наносились на график в зависимости от Re (достигавшего в опытах 7000). Отмечены значительные расхождения с результатами, полученными Бретцем (РЖХим, 1955, 25406), что авторы объясняют недостаточной длиной стабилизирующего участка в их опытах. Влияние α оказалось несущественным. Ю. Петровский

36544. **Исследование разделения летучих, нейтральных, растворимых в воде компонентов. Рошто н, Драй, Пиккеринг, Уилер** (A study in the separation of volatile, neutral, water-soluble components from aqueous mixtures. Roshton Odell, Dry Elton, Pickering John, Wheeler Barney), Proc. Louisiana Acad. Sci., 1955, **18**, 97—104 (англ.)

Исследовано влияние добавления $K_2CO_3$ к смесям этанол-вода и ацетон-вода на условия дистилляции этих смесей. Добавление растворимых солей влияет на взаимную растворимость компонентов бинарной смеси и изменяет парц. давления обоих компонентов. Если добавляемая соль растворима лишь в одной из жидкостей, образующих смесь, то упругость пара над этой жидкостью уменьшается, а упругость пара над второй жидкостью практически не изменяется, что облегчает условия разделения смеси. Осуществлялась дистилляция смесей, содержащих равные кол-ва компонентов (этанола и воды, ацетона и воды) с добавлением $K_2CO_3$ и без $K_2CO_3$, в дистилляционной колонке Юнга с 15 дисками, а также в простой перегонной колбе. Кол-во перегоняемых смесей равнялось 200 *см³*; дистиллат отбирался по 25 *см³* и анализировался (определялись т-ра кипения, плотность, показатель преломления). Результаты разгонки представлены в виде графиков, выражающих состав дистиллата как функцию его кол-ва. Установлено, что добавление соли облегчает разделение смесей; особенно существенно это в случае простой дистилляции, при ректификации эффект незначителен. Ю. Петровский

36545. **Номограмма для определения разности уровней жидкости на тарелках. Родригес** (Chart gives liquid gradient on plates. Rodriguez Ferdinand), Chem. Engng, 1956, **63**, № 11, 230 (англ.)

Составлена номограмма для определения разности уровней жидкости на тарелках с круглыми колпачками, размещенными в вершинах правильных треугольников, при различных геометрич. размерах и расходах жидкости. Номограмма основана на ур-нии, предложенном Дейвисом (Davies, Industr. and Engng Chem., 1947, **39**, 774). Ю. Петровский

36546. **Условия подобия процесса ректификации. Аношин И. М.**, Тр. Краснодарск. ин-та пищ. пром-сти, 1955, № 12, 81—90

Рассматривается механизм массообмена на барботажных ректификационных тарелках. Указывается, что массобмен происходит вследствие взаимно обусловленного протекания процессов теплообмена и диффузии. Исходя из общих представлений о механизме массообмена и теории размерностей, в дополнение к диффузионным критериям Nu и Pe для рассмотрения условий моделирования ректификационных аппаратов предложены комплексы $[F_ж (H-h)^2 (\gamma_ж - \gamma_п)] / W_0$ и $[(H-h)^2 (\gamma_ж - \gamma_п)] / \sigma_ж$ и геометрич. симплекс $T / d$, где $H$ — расстояние между тарелками; $h$ — высота жидкости на тарелке; $\gamma_ж$ и $\gamma_п$ — уд. веса жидкости и пара; $F_ж$ — поверхность контакта фаз, образуемая за единицу времени единицей веса пара; $W_0$ — скорость пара в отверстиях ситчатой тарелки или прорезях колпачков; $T$ — расстояние между отверстиями и $d$ — диаметр отверстий в ситчатой тарелке. В. Коган

36547. **Обеспечение максимальной нагрузки ректификационных колонн по пару путем усовершенствованного регулирования. Стибер** (Improved control gives maximum boil-up in distillations. Steber Leonard), Chem. Engng, 1954, **61**, № 1, 224, 226 (англ.)

36548. **Кривая равновесия, рабочая кривая и теорема Сева в фракционной дистилляции. Пьяцца** (La línea de equilibrio, la línea de operación y el teorema de Ceva en la destilación fraccionada. Piazza Jose), Industria y química, 1955, **17**, № 4, 202—203 (исп.)

36549. **Расчет процесса и аппаратуры для абсорбции сырого бензола под давлением. Гвоздев В. Д., Зыков Д. Д., Караваев Н. М.**, Изв. АН СССР. Отд. техн. н., 1956, № 11, 64—76

Выведены ур-ния, определяющие соотношения между составами газа на входе в абсорбер $y_{n+1}$ и выходе из него $y_1$, уд. расходом поглотителя ($l = L/G$; $L$ — расход поглотителя, $G$ — кол-во сухого газа), числом теоретич. тарелок $n$ и константой равновесия $k$; ур-ния основаны на материальном балансе, предположениях о достижении состояния фазового равновесия на каждой тарелке и применимости закона Рауля-Дальтона. В результате анализа ур-ний установлена зависимость $y_1$ от т-ры обратного газа $t_к$ для $n = 1 \div 5$ и $t_к = 15 \div 40°$. Выполнено эксперим. исследование процесса улавливания сырого бензола (Б) из коксового газа под давл. 4—6 *ати* при содержании в исходном газе 32,45—38,70 *г/нм³*; в обратном газе содержание В равнялось 1,52—7,55 *г/нм³*, а в насыщ. соляровом масле (уд. в. 0,87—0,88)—3,8—10,88 об. %. Опыты проводились на полупромышленной установке с абсорбером диам. 125 *мм* и высотой 1900 *мм*, содержавшим 18 колпачковых тарелок. Обследована также промышленная установка для улавливания Б из коксового газа под давл. 6—12 *ати* с помощью каменноугольного масла (уд. в. 1,055—1,065). Обработка результатов подтвердила пригодность полученных ур-ний для расчета абсорбции Б под давлением. В этом процессе получают два сорта сырого Б: легкий Б: (т. кип. 78—150°) и тяжелый Б (т. кип. 150—220°), что облегчает последующую переработку Б. В производственных условиях целесообразно ограничивать уд. расход поглотителя до $l \leqslant 0{,}4$ *л/нм³*, так как при $l > 0{,}4$ *л/нм³* влияние его на $y_1$ мало; величина $20° < t_к < 28°$, причем существенно охлаждение газа перед абсорбером. Повышение давления при $l = 0{,}2 \div 0{,}4$ *л/нм³* наиболее существенно в пределах 7—7,5 *ата*; с уменьшением $n$ и $l$ область влияния давления расширяется. При $l/k > 1{,}5$ в расчете абсорбера следует принимать $n = 6$. На первых трех тарелках абсорбера целесообразно осуществлять охлаждение, так как здесь происходит максим. нагрев газа и поглотителя. При давлении до 20 *ата* представляется возможным насыщение масла Б до 20—25% при потерях Б с обратным газом $y_1 = 1$ *г/нм³* (в абсорберах обычной конструкции). Ю. Петровский

36550. **Жидкостная экстракция. Трейбал** (Liquid extraction. Treybal Robert E.), Industr. and Engng Chem., 1955, **47**, № 3, part 2, 536—546 (англ.)

Обзор работ по теории и практике экстракции за 1953—1954 гг. Библ. 244 назв. С. Каган

36551. **Примеры применения многоступенчатого распределения. Мецш** (Anwendungsbeispiele multiplikativer Verteilungen. Metzsch F. A. von), Angew. Chem., 1956, **68**, № 9, 323—325 (нем.; рез. англ., франц.)

Рассматривается вопрос о применении различных

способов многоступенчатого распределения для разделения смесей путем экстракции в лабор. и промышленных масштабах. Отмечается, что для разделения больших кол-в смесей наиболее распространенным способом является противоточное распределение обеих фаз. Для разделения малых кол-в используется способ распределения, заключающийся в многократно повторяемой обработке смеси р-рителем в отдельных ступенях контакта, причем в каждой ступени в качестве р-рителя используется экстракт, полученный в предыдущей ступени. Хотя число ступеней контакта, требующихся при использовании этого метода, примерно вдвое больше, чем при противоточном распределении, указывается на возможность его применения в полупромышленных масштабах, так как большее потребное число ступеней компенсируется тем, что в каждой ступени достигается к. п. д., равный 100%.

В. Коган

**36552. К расчету многоступенчатых экстракционных установок. Гребер** (Zur Berechnung von mehrstufigen Extraktionsanlagen. Greber Wilhelm), Freiberger Forschungsh., 1956, A. № 46, 68 S.) (нем.) См. РЖХим, 1956, 53342.

**36553. Опыты по определению коэффициента испарения с поверхности в процессе сушки при естественной конвекции воздуха. Ито, Кимура** (自然通風恒率乾燥時の表面蒸發係數に關する實驗・井伊谷鋼一,木村典夫),化學工學, Кагаку когаку, Chem. Engng (Tokyo), 1954, 18, № 7, 334—338 (япон.)

Установлено, что при скорости движения воздуха $< 1$ *м/сек* коэфф. испарения пропорционален скорости в степени 0,45; при построении эксперим. графиков в логарифмич. координатах Nu — Re получаются прямые линии.

М. Гусев

**36554. Сушка сыпучих материалов во взвешенном состоянии. Чижек** (Sušeni sypkých materiálů ve fluidační sušárně. Čížek Vladimír), Chem. průmysl, 1956, 6, № 11, 474 (чеш.)

Описана схема аппарата для сушки сыпучих материалов (М) во взвешенном состоянии. М предварительно подается по трубе, обогреваемой водяным паром ($p = 2{,}5$ *ат*), а затем поступает в зону сушки, куда также подается нагретый воздух; последний отсасывается вентилятором через фильтр, предупреждающий унос М. Длительность сушки резко сокращается.

Е. Стефановский

**36555. О факторах, определяющих величину зерен при сушке в распылительных сушилках. Бейтнер, Штейгер** (Über die Beeinflussung der Korngröße bei der Trocknung in einem kleindimensionierten Zerstäubungstrockner. Beuttner W., Steiger K.), Pharm. acta helv., 1956, 31, № 11, 543—553 (нем.; рез. англ., франц., итал.)

Исследован процесс распылительной сушки р-ров $NaNO_3$ и установлено, что при постоянном расходе р-ра $G$ размер частиц увеличивается с уменьшением скорости воздуха. Уменьшение $G$ приводит к большей неравномерности размеров зерен продукта; кроме того, с уменьшением $G$ кол-во мелких частиц относительно уменьшается. Увеличение конц-ии р-ра от 10 до 30% приводит к возрастанию среднего диаметра частиц. Изменение т-ры воздуха при прочих неизменных условиях не оказывает влияния на размер частиц сухого продукта. Снижение поверхностного натяжения р-ра уменьшает размер получаемых частиц.

А. Ровинский

**36556. Сушка инфракрасными лучами. Эльвердам** (Tørring med infrarød stråling. Elverdam E.), Maskin-ind., 1956, 7, № 19, 775—778 (дат.)

Описаны конструкции газовых печей для сушки ИК-лучами.

К. Герцфельд

**36557. Номограмма для определения удельного расхода тепла в трубчатых сушильных аппаратах. Баунак, Михель** (Nomogramm zur Ermittlung des spezifischen Wärmebedarfs von Röhrentrocknern. Baunack Fritz, Michel Joachim), Freiberger.-Forschungsh., 1956, A, № 50, 97—100 (нем.)

Построена номограмма (Н) для определения уд. расхода тепла $q$ *ккал/кг* при сушке брикетированного бурого угля в трубчатых аппаратах. Дана методика использования Н, а также значения параметров, в пределах которых она справедлива. При построении Н тепловые потери приняты постоянными и равными 3% от $q$, а расход тепла на перегрев водяных паров воздуха не учитывался.

Р. Артым

**36558. Эффективность сушилок в химической промышленности. Вальтер** (Le rendement dans la conduite des séchoirs dans l'industrie chimique. Walter Léo), Chaleur et ind., 1955, 36, № 361, 256—262 (франц.)

Дана классификация сушилок периодич. и непрерывного действия. Приведена характеристика различных типов сушилок и указаны способы повышения их производительности. Рассмотрены примеры использования некоторых сушилок для сушки больших кол-в глины, свинцовых белил, карбоната Са и сульфамидных препаратов.

С. Гинзбург

**36559. Интерпретация и корреляция данных, характеризующих работу ионообменной колонны при нелинейном изменении равновесных концентраций. Хистер, Раддинг, Нелсон, Вермьюлен** (Interpretation and correlation of ion exchange column performance under nonlinear equilibria. Hiester Nevin K., Radding Shirley B., Nelson Richard L., Jr, Vermeulen Theodore), A. I. Ch. E. Journal, 1956, 2, № 3, 404—411 (англ.)

В ионообменных колоннах встречаются случаи, когда основное сопротивление переносу сосредоточено на стороне жидкости или ионообменной смолы (ИС) или когда оба эти сопротивления существенны и должны приниматься во внимание. Основываясь на выводах предшествующей работы (Hiester N. K., Vermeulen T., Chem. Engng Progr., 1952, 48, 505), авторы дают выражение для безразмерного критерия φ, по значению которого можно установить контролирующее сопротивление: $\zeta = D_A (k_p)_A / (k_f)_A = (q_A)_0^* [C_A - (C_A)_i] \{ (C_A)_0 [(q_A)_i - q_A]\}^{-1}$, где $D_A = (q_A)_0^* \rho_B / [(C_A)_0 \varepsilon]$; $(k_p)_A$, $(k_f)_A$ — коэфф. массоотдачи, отнесенные к твердой фазе (т. е. к ИС) и к жидкости (р-ру), *м/мин*; $q_A$, $(q_A)_i$, $(q_A)_0^*$ — конц-ия ионов $A$ в ИС, на поверхности раздела фаз и равновесная р-ру в начальный момент, *кг·экв/кг* сухой ИС; $C_A$, $(C_A)_i$, $(C_A)_0$ — конц-ия ионов $A$ в р-ре, на поверхности раздела фаз и в начальный момент, *кг-экв/м³*; $\rho_B$ — плотность сухой ИС, *кг/м³* слоя ИС; $\varepsilon$ — относительный свободный объем слоя ИС. Получено критериальное ур-ние: $\zeta = D_A \cdot \beta_1 (D_p)_A \cdot [\beta_2 (D_f)_A \mathrm{Re}^m \mathrm{Sc}^n]^{-1}$, где $(D_p)_A$ и $(D_f)_A$ — эффективные коэфф. диффузии иона $A$ в ИС и р-ре при взаимной диффузии обоих компонентов, *м²/мин*; $\beta_1$ и $\beta_2$ — константы, определяемые на основании особых ур-ний, которые приводятся авторами; $\mathrm{Re} = d_p \cdot R\rho / [6 (1 - \varepsilon) S \cdot \mu]$; $\mathrm{Sc} = \mu / [\rho (D_f)_A]$; $d_p$ — средний диаметр частиц ИС, *м*; $R$ — объемный расход жидкости, *м³/мин*; $\rho$ — плотность р-ра, *кг/м³*; $S$ — площадь поперечного сечения колонны, *м²*; $\mu$ — вязкость р-ра, *кг/м мин*. На основании анализа многочисленных опытных данных по очистке воды при т-рах 21—27° найдены значения: $\beta_1 = 0{,}29$; $\beta_2 = 0{,}060$ и $m = n = 0{,}50$, что приводит последнее ур-ние к виду: $\zeta = 4{,}8\, D_A \cdot \mathrm{Pe}^{-0{,}5} [(D_p)_A / (D_f)_A]$, где $\mathrm{Pe} = \mathrm{Re} \times \mathrm{Sc}$ — диффузионный критерий Пекле. При $\zeta < 0{,}3$ процесс

обмена контролируется сопротивлением со стороны ИС; при $\zeta > 3$ со стороны р-ра, а в области $0{,}3 < \zeta < 3{,}0$ существенны оба сопротивления. В области $Pe < 25$, заметно влияние диффузии в направлении движения потока. Процесс переноса хорошо описывается критериальным ур-нием: $h / [(s_A)a]_p = 0{,}29\,(Pe)^{0,5} / (b\varepsilon) + 0{,}060 Pe / \{b \cdot \varepsilon . [(D_p)_A / (D_f)_A]\}$, где $h$ — высота колонны *м*; $s_A$ — безразмерный параметр, характеризующий производительность колонны; $b$ — поправочный коэфф. Ур-ние охватывает широкие пределы изменения конц-ий (в 1000 раз), констант равновесия, скорости жидкости (в 600 раз) и $h = 0{,}1 \div 50$ *см*. Библ. 33 назв.

Ю. Петровский

**36560. Катализ в псевдоожиженном слое и теория псевдоожижения. Беранек, Клумпар** (Fluidační katalysa a theorie fluidace. Beránek Jaroslav, Klumpar Ivan), Chem. průmysl, 1956, **6**, № 10, 414—417 (чеш.)

Обзор по применению псевдоожиженного слоя в хим. и нефтяной пром-сти. Библ. 37 назв.

Е. Шпитальная

**36561. Предварительная оценка применения псевдоожижения в ядерных реакторах. Моррис, Николс, Фенинг** (The application of fluidisation techniques to nuclear reactors. A preliminary assessment. Morris J. B., Nicholls C. M., Feninng F. W.), Trans. Instn Chem. Engrs, 1956, **34**, № 2, 168—184, Discuss. 184—194 (англ.)

Доклад сотрудников атомного центра в Хэруелле о возможности применения метода псевдоожижения в ядерных реакторах.

С. Забродский

**36562. Определение количества циркулирующего катализатора в системе крекинга с движущимся порошкообразным катализатором. Индюков Н. М., Рустамов М. И., Штейншнайдер Г. М.,** Химия и технол. топлива, 1956, № 4, 1—6

Предложена и экспериментально обоснована расчетная ф-ла для определения безразмерного коэфф. $K$, входящего в ур-ние для определения кол-ва катализатора, циркулирующего в системе при каталитич. крекинге. Коэфф. $K$ характеризует отношение скорости восходящего газового потока к скорости уносимых им твердых частиц катализатора и может быть рассчитан по ф-ле: $K = (a_1 - a_2)\{[1{,}87 - 0{,}01\,(CO + CO_2)/\gamma_{д,г}]/(CO + CO_2)\} \times [\Delta P V_0 (273 + t) / (P h V_B \cdot 273)]$, где $a_1$ — содержание углерода на отработанном катализаторе, %; $a_2$ — то же на регенерированном катализаторе; $CO$ и $CO_2$ — содержание $CO$ и $CO_2$ в дымовых газах, об. %; $V_B$ — объем воздуха, поступающего на регенерацию, *нм³ / час*; $V_0$ — объем воздуха, подаваемого в транспортную линию, *нм³ / час*; $\gamma_{д.г}$ — уд. вес дымовых газов, *кг/нм³*; $P$ и $t$ — давление и т-ра в транспортной линии, *ата* и °C; $\Delta P$ — перепад давления на замеряемом участке, *кг/м²*; $h$ — геометрич. высота подъема, *м*. Приведены тепловые балансы реактора и регенератора, подтверждающие применимость ф-лы для контроля промышленной установки. Отмечено, что ф-ла учитывает все факторы, влияющие на работу установки; большинство входящих в нее величин измеряется контрольно-измерительными приборами.

Л. Хазин

**36563. Каталитическое сжигание в промышленных печах. Гуделл** (Catalytic combustion for industrial ovens. Goodell P. H.), Finish, 1956, **13**, № 4, 25—26, 28—29 (англ.)

Описана автоматизированная печь (П) для сушки различных покрытий и др. материалов. Образующиеся пары органич. р-рителей смешиваются с воздухом до конц-ии < 25% от нижнего предела воспламеняемости и после предварительного подогрева до 260—330° подвергаются беспламенному окислению. Катализатор состоит из отдельных сеток, изготовленных из тонкой хромоникелевой ленты, в которой диспергирована активированная Pt, и рассчитан на пропускную способность 19 *м³/мин*. Сетки смонтированы на покрытой асбестом раме, установленной на верхней части П, и благодаря высокому коррозионному сопротивлению служат 15—25 тыс. часов. Часть выходящих дымовых газов рециркулирует с целью регенерации тепла р-ции.

Б. Сумм

**36564. Мельницы. Жуазель** (Broyeurs à satellites. Joisel Albert), Rev. matér. constr. et trav. publics, 1956, № 493, 234—250 (франц.)

Рассмотрена теория движения шаров в шаровых мельницах и эффективности измельчения материалов и показано, что значительно более интенсивно работают мельницы, в которых вместо силового поля тяжести используется поле, создаваемое центробежной силой. Рассмотрены теоретич. основы работы такой мельницы и выведены наиболее рациональные ее параметры. Описаны опыты на лабор. мельнице, которые подтвердили теоретич. положения. Преимущества рассматриваемой мельницы: малый вес, отсутствие спец. фундаментов и редукторов, возможность применения более мелких шаров, возможность одновременно измельчать цемент до различной тонкости помола на одной установке. Недостатки мельницы: относительно большой износ шаров, возможность разогревания цемента и относительно небольшая емкость.

И. Смирнова

**36565. Дезинтегрирование, грохочение и фильтрация при помощи звуковых волн. Корда** (Demottage, tamisage et filtration par ondes sonores. Korda P.), Génie chim., 1956, **76**, № 4, Suppl., 109—118 (франц.; рез. англ., исп.)

Колебания сита с частотой 100 *гц* возбуждаются электромагнитом, якорь которого жестко связан с центром сита. При этом возникают высшие колебания, частота которых в зависимости от амплитуды основного колебания достигает до 2,5 *кгц*. Для дезинтеграции применяют систему из 2 V-образно расположенных сит, между которыми происходит измельчение и классификация материала. При грохочении размер просеиваемых частиц зависит не только от размера ячейки, но и от угла наклона сит. Преимущества этого метода грохочения заключаются в малом расходе энергии; увеличении срока службы сит и оборудования, так как последнее почти не имеет движущихся частей; увеличении производительности и уменьшении габаритов оборудования; создании условий классифицировать фракции размером до 15 μ. Описанный метод применим для влажных материалов, а также для классификации суспензий. Фильтрация с помощью звуковых волн осуществляется на горизонтальной металлич. сетке с достаточно большой ячейкой. Если уд. вес твердой фазы больше уд. веса жидкой фазы, суспензия подается под сетку, а фильтрат отбирается над сеткой. При обратном отношении уд. весов фильтрат отбирают под сеткой. При равных уд. весах суспензию подают между 2 вибрирующими сетками.

З. Хаимский

**36566. Сохранение производительности газопроводов удалением из них жидкостей. Райфенберг** (Liquid remova maintains life efficiency of gas lines. Rifenburgh A. W.), Pipe Line News, 1956, **28**, № 4, 30—32, 96 (англ.)

В процессе эксплуатации газопроводов для передачи природного газа на большие расстояния в зимний период наблюдается конденсация в них паров воды и тяжелых углеводородов. Помимо этого, на внутренних стенках газопровода наблюдается отложение смолистых загрязнений. Все это значительно снижает пропускную способность газопроводов и вызывает

перебои в их работе. Установка в газопроводах водоотделителей и механич. их очистка приводят лишь к кратковременному и незначительному увеличению пропускной способности. Лучшими методами устранения этих недостатков в работе газопроводов являются метод охлаждения поступающего в сеть газа ниже миним. т-ры, до которой происходит охлаждение газа в газопроводе, и метод избирательной абсорбции тяжелых компонентов газа поглотительным маслом. Приведены схемы таких установок и описание их работы. В. Реутский

**36567. Течение измельченной породы. Савидж** (Flow of broken rock. Savage Harry K.), Mines Mag., 1956, **46**, № 8, 30—32 (англ.)

Изучалось движение сыпучего материала при разгрузке контейнеров и влияние на него числа и расположения разгрузочных отверстий (О). Для опытов по истечению сыпучего материала была использована высокая деревянная коробка прямоугольного сечения со съемными днищами. Верхняя часть передней стенки коробки была стеклянной. Съемные днища имели соответственно от 1 до 5 симметрично расположенных круглых О. При проведении некоторых опытов часть О закрывалась. В качестве сыпучего материала использовался сухой молотый гравий. Было установлено, что при истечении движущиеся частицы гравия образуют несколько (по числу отверстий) опрокинутых конусов, причем в случае 2 или 4 симметрично расположенных О в верхней части коробки происходило равномерное оседание всей массы гравия. Искривление траекторий движения частиц по направлению к ближайшему О происходило лишь в нижней части коробки. При наличии одного О траектории движения частиц образуют ряд концентрич. конич. поверхностей с общей вершиной в выпускном О. В случае эксцентрично расположенных О происходит искривление траекторий движения частиц, начиная от самого верха коробки. Отмечается, что полученные данные позволяют установить также наиболее благоприятные условия движения газа в тех случаях, когда газ движется противотоком к сыпучему материалу. В. Реутский

**36568. Применение порошкообразной изоляции, находящейся под вакуумом, для транспортировки ожиженных газов. Штюбер, Трауэр** (Anwendung der Vakuum-Pulverisolation beim Transport von Gasen in flüssiger Phase. Stüber G., Trauer H.-J.), Technik, 1956, **11**, № 11, 779—783 (нем.)

Указаны требования, которым должна удовлетворять порошкообразная изоляция, а также методы создания и сохранения в ней вакуума. На примере жидкого $O_2$ показана эффективность использования ее под вакуумом по сравнению со шлаковой ватой. Р. Артым

**36569. Тара для хлора. Лангуэрти** (Chlorine packages. Langworthy V. W.), Water and Sewage Works, 1956, 103, 15 June, 197, 199—201, 203 (англ.)

Описана тара для жидкого $Cl_2$: баллоны, контейнер на 1 *т* и цистерны на 16 и 55 *т*, работа с ними и техника безопасности. Приведены чертежи 5 различных вентилей, контейнера и подъемного приспособления для него. Г. Рабинович

---

**36570 П. Установка для очистки и увлажнения воздуха или газа** (Dispositif pour l'épuration et l'humidification de l'air ou autre gaz) [Paul Pollrich & Co.]. Франц. пат. 1089886, 22.03.55 [Génie chim., 1955, **74**, № 3, 92 (франц.)]

Аппарат для увлажнения или мокрой очистки газа состоит из вращающегося корпуса, на валу которого имеется целый ряд дисков, вращающихся со значительно бо́льшими скоростями, чем корпус. При попадании жидкости на диски последняя распыляется и в виде тумана отсасывается из аппарата вентилятором. Для увеличения интенсивности распыления и производительности аппарат может быть дополнительно снабжен распыливающим соплом, выполненным в виде трубки Вентури. Г. Мариенгоф

**36571 П. Способ и устройство для обработки газового потока. Пюлежо́, Бушэ** (Procédé et dispositif pour le traitement d'un courant gazeux. Pulejo C., Boucher R. M. G.). Франц. пат. 1090810, 4.04.55 [Génie chim., 1955, **74**, № 3, 92 (франц.)]

Предусматривается очистка газового потока от мелких частиц с помощью центробежного пылеотделителя, соединенного с трубкой Вентури. Г. Мариенгоф

**36572 П. Сепарация твердых веществ из их смеси с газами. Николсон, Росс, Терпин, Полак** (Séparation de solides de mélanges de solides et de gaz. Nicholson Edward W. S., Ross James F., Turpin Frank G., Polack Joseph A.) [Standart Oil Development Co.]. Франц. пат. 1108179, 10.01.56

Описано центробежное отделение от газа с помощью циклона взвешенных горячих частиц кокса, образующихся в процессе конверсии тяжелого углеводородного масла в продукты низшего мол. веса. Ю. Скорецкий

**36573 П. Рукавный фильтр с очисткой ткани обдувкой сжатым воздухом. Юнкман** (Filtre à manches avec nettoyage par des tuyères alimentées d'air sous pression. Junkmann Heinzjosef). Франц. пат. 1108560, 16.01.56

По мере накопления пыли в элементе рукавного фильтра (состоящего обычно из 3 рукавов, имеющих общие приемную камеру и пылевой бункер) она сдувается со стенок рукавов сжатым воздухом. Воздух поступает из обдувочных трубок, плотно охватывающих каждый из рукавов и свободно передвигающихся вниз и вверх по длине рукава. Ю. Скорецкий

**36574 П. Метод улавливания капелек жидкости из газов и паров** (Method of separating mists from gases and vapours) [Metallges. A.-G.]. Англ. пат. 737317, 21.09.55

Газы и пары очищают от капелек жидкости, пропуская их через фильтрующую перегородку со скоростью, превышающей крит., при которой на кривой lg падения давления — lg кол-ва дисперсной фазы имеет место излом. Для фильтрующих перегородок с большим диаметром пор можно применять орошение перегородки улавливаемой или другой жидкостью или впрыскивать последнюю в газ и сепарировать вместе с отделяемыми капельками. При впрыскивании 1 *л* воды на 1 $м^3$ газа потеря напора возрастает от 100 до 300 *мм* вод. ст., а разделение от 80 до 98%. В качестве фильтрующей перегородки можно применять пористую керамику, спекшийся стеклянный порошок, ткань, войлок, а собираемую жидкость можно использовать для внешнего орошения стенки, если аппарат работает при высокой т-ре. Метод рекомендуется применять в произ-ве или при концентрировании серной к-ты. З. Хаимский

**36575 П. Осветление жидкостей** (Clarification de liquides) [The Dorr Co.]. Франц. пат. 1087552, 25.02.55 [Génie chim., 1955, **73**, № 6, 179 (франц.)]

Отстойник состоит из 2 частей: центральной, в которой происходит перемешивание и коагуляция обрабатываемой жидкости, и периферийной кольцевой, в которой происходит осветление жидкости. Обрабатываемая жидкость подается в центральную часть и самотеком по трубе переходит в среднюю часть осадительной зоны. Осадок в этой зоне движется вниз, а осветленная жидкость вверх, где, переливаясь через

край аппарата, удаляется из него. Движение жидкости в аппарате осуществляется самотеком за счет того, что в центральной его части уровень жидкости выше, чем в кольцевой (осадительной) части.
Г. Мариенгоф

**36576 П. Фильтр для жидкостей с фильтрующей перегородкой из нескольких слоев сетки. Тишер** (Flüssigkeitsfilter mit mehreren übereinanderliegenden Siebfiltern. Tischer Ernst Max). Пат. ФРГ 943590, 24.05.56

Фильтр небольшой производительности, предназначенный для фильтрации к-т, состоит из корпуса и размещеного внутри него цилиндрич. сосуда с отверстиями, на стенки которого намотана в 5 или более слоев металлич. сетка (или сетка из синтетич. волокна) с размерами ячеек 100 μ. Фильтруемая жидкость поступает в кольцевое пространство между корпусом и цилиндрич. сосудом, проходит сквозь фильтрующую перегородку и удаляется из внутреннего пространства сосуда. На описанном фильтре могут отделяться от жидкости твердые частицы размером 10 μ и менее, что объясняется относительным сдвигом ячеек сетки в различных слоях.
В. Реутский

**36577 П. Тонкий фильтр** (Eiltre fin) [Atlantik Metallwerke G. m. b. H.]. Франц. пат. 1091072, 6.04.55 [Génie chim., 1955, **74**, № 3, 93 (франц.)]

Разделяющие диски, образующие совокупность камер, снабжены, в целях достижения полной непроницаемости, покрытием из эластичного материала, наносимого на эти диски путем приклеивания или распыления или профилируемого таким образом, чтобы он плотно укладывался между соприкасающимися поверхностями без применения клеющего в-ва.
Г. Мариенгоф

**36578 П. Аппарат для разделения эмульсий в электростатическом поле** (Electrical process for breaking emulsions and apparatus therefor) [Standard Oil Development Co.]. Англ. пат. 731606, 8.06.55

Аппарат представляет собой закрытый горизонтальный цилиндрич. сосуд, по длине которого размещены одна за другой две системы электродов. Каждая система состоит из размещенных один над другим параллельных пластинчатых электродов, имеющих вид перевернутой буквы V. Обрабатываемая эмульсия (Э), напр. вода — масло, впрыскивается форсунками в первую по ходу Э систему, между соседними электродами которой поддерживается разность потенциалов, равная 5000—35 000 *в*; эта система электродов действует как ионизатор. Вторая по ходу Э система, составленная поочередно из сплошных и перфорированных пластин, является осадителем. Всплывшее масло выводится через трубку в верхней части сосуда, вода стекает через ряды дренажных отверстий в дне аппарата, а неразделенная Э отбирается из промежуточного слоя и возвращается насосом к входу в аппарат. Для интенсификации процесса в сосуд может вводиться пар или горячая вода.
Ю. Скорецкий

**36579 П. Способ и установка для разделения смесей твердых веществ, состоящих из частиц различного удельного веса и величины, на три фракции различного удельного веса. Фонтейн** (Verfahren und Anlage zum Trennen von Feststoffgemischen aus Partikeln verschiedener Wichte und Korngröße in drei Fraktionen verschiedener Wichte. Fontein Freerk Jan), [Maatschappij voor Kolenbewerking Stamicarbon N. V.]. Пат. ФРГ 942204, 3.05.56

После отделения самой легкой фракции твердых частиц путем предварительного отстаивания концентрированная суспензия, содержащая две оставшиеся фракции твердых частиц, поступает в верхнюю часть сепаратора, который представляет собой вертикальную широкую трубу. В сепараторе в направлении снизу вверх движется суспензия с постоянным уд. весом 1,8 со скоростью, достаточной для увлечения твердых частиц с уд. весом < 1,95 в верхнюю часть сепаратора, откуда они направляются на сито для отделения от жидкости. Твердые частицы с уд. весом > 1,95 опускаются на дно сепаратора, откуда они ковшевым элеватором передаются также на сито для отделения от жидкости. С сит обе фракции твердых частиц поступают на дальнейшую переработку, а жидкость — в гидроциклоны. Суспензия с уд. весом 1,8 подается в нижнюю часть сепаратора насосом.
Н. Баскина

**36580 П. Усовершенствование сепараторов для пара и жидкости. Хьюдж** (Perfectionnements aux séparateurs de vapeur et de liquide. Huge Ernest C.) [Soc. Française des Constructions Babcock & Wilcox]. Франц. пат. 1083079, 5.01.55 [Génie chim., 1955, **73**, № 6, 180 (франц.)]

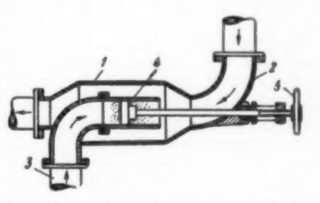
Сепаратор представляет собой кольцевую вертикальную камеру, в которую смесь жидкости и пара подается тангенциально через сопла. Сопла имеют небольшой наклон в сторону дна сепаратора. Благодаря возникновению центробежной силы происходит отделение пара от жидкости, которая удаляется снизу сепаратора, а пар — сверху.
Г. Мариенгоф

**36581 П. Усовершенствование способа и аппаратуры для классификации грубых материалов. Хардинг** (Procédé et appareil perfectionnés pour la classification de matières grossières. Harding Harlowe). Франц. пат. 1107995, 6.01.56

Предложено усовершенствование способа гидроклассификации материалов, заявленного в патентах США 1709848 от 28.08.25; 1721594 от 28.08.25 и 2381954 от 3.08.40, применительно к гидросепарации измельчаемого в дробилках материала на грубую и тонкую фракции. Сепарация осуществляется в одном или двух последовательно установленных циклонах, куда подается после дробилки пульпа, содержащая смесь крупных и мелких частиц. Ввод пульпы в первый циклон осуществляется снизу, а вращение пульпы для центробежного разделения частиц достигается посредством помещенной внутри циклона мешалки в форме усеченного конуса с периферийными лопастями. При наличии второго циклона вращение пульпы в нем достигается за счет ее тангенциального ввода.
Ю. Скорецкий

**36582 П. Приспособление для смешения взвешенных в воде волокнистых веществ и воды. Кнопф** (Vorrichtung zum Mischen von Flüssigkeiten, insbesondere Faserstoffaufschwemmungen und Wasser. Knopf Frich) [Hildegard Reineke, geb. Helle, Heinz Fritz Reintke, Hildegard Dobke, geb. Reineke]. Пат. ФРГ 949164, 13.09.56

К взвеси, протекающей по расширенному участку *1* трубопровода *2* по трубе *3* подводится вода. Конец трубы *3* имеет отверстия или щели, и внутри него находится поршень *4*, положение которого, а следовательно и колво открытых отверстий, может быть изменено при помощи маховика *5*. Указывается, что данное приспособление создает небольшое сопротивление потоку и позволяет сохранять постоянное давление воды при различных ее расходах.




Н. Баскина

**36583 П. Смеситель. Лист** (Misch- und Knetmaschine. List Heinz). Пат. ФРГ 944727, 21.06.56

В горизонтальной шнековой одновальной мешалке для порошкообразных и тестообразных материалов наряду с вращательным движением шнека предусмотрено возвратно-поступательное движение кожуха с укрепленными на его внутренней поверхности ворошильными пальцами (П). Во время прямого хода кожуха П перемещаются вдоль оси шнека в одном направлении с материалом. При движении в обратном направлении П набегают на ленту шнека и проходят в предусмотренные в ней прорези. Аналогичная работа смесителя может быть получена также путем придания шнеку одновременно вращательного и возвратно-поступательного движения при неподвижном кожухе или подобного же движения кожуха при неподвижном шнеке. В. Гриншпун

**36584 П. Процесс и аппарат для термического воздействия на жидкость при производстве пара. Галочи** (Procédé et dispositif de transformation thermique de liquides, plus particulièrement applicable à la génération de vapeur. Gálocsy Zsigmond de). Франц. пат. 1107471, 3.01.56

Описан процесс непосредственного нагревания воды твердым или расплавленным теплоносителем (Т), который предварительно нагревается в особой камере и через затвор и распределительное устройство под действием силы тяжести поступает нагретым до высокой т-ры в резервуар, где получается пар. Вода в резервуар поступает снизу по распределительным соплам, пар удаляется из верхней части резервуара. Охлажденный Т уходит из нижней части резервуара через затвор, после чего он возвращается в камеру для повторного нагревания. Т могут служить железные опилки, песок, дробленый известняк. Рассмотрены преимущества процесса: отсутствие поверхности нагревания, исключение подготовки воды, возможность получения пара с высокими параметрами (до 1000°). З. Хаимский

**36585 П. Теплообменник. Фольгер** (Échangeur de chaleur. Folger Erwin). Франц. пат. 1108609, 16.01.56

Рекуператор собран из полых блоков, образующих каналы для прохода дымовых газов и нагреваемого воздуха. Для обеспечения герметичности между блоками прокладывается лист металла или другого материала. Блоки стягиваются тягами с пружиной, под действием которой все элементы постоянно прижимаются друг к другу, обеспечивая хорошие условия теплопередачи. Рекуператор может работать при прямотоке, противотоке или перекрестном токе газа и воздуха. З. Хаимский

**36586 П. Рекуперация тепла продуктов в псевдоожиженной каталитической системе. Рич, Горновский** (Récupération de la chaleur des produits dans un système catalytique fluidifié. Rich Wilson C., Jr, Gornowski Edward J.) [Standard Oil Development Co.]. Франц. пат. 1086555, 14.02.55 [Génie chim., 1955, 73, № 6, 180—181 (франц.)]

В поток газообразных продуктов, содержащий мелкие твердые частицы, перед поступлением его в теплообменник добавляют извне твердые неабразивные материалы, представляющие собой более крупные частицы в кол-ве, достаточном для получения конц-ии твердых материалов $\geqslant 16$ *г/м³* в газовом потоке. Это делается с целью воспрепятствования непрерывному накоплению тонких пылевидных частиц на теплообменных поверхностях аппаратов. Охлажденные газообразные продукты, содержащие твердые частицы при выходе из теплообменника, пропускаются через сепараторы; при этом более крупные частицы отделяются от газообразных продуктов и снова направляются в цикл, а мелкие частицы выводятся из системы. Г. Мариенгоф

**36587 П. Усовершенствования в способах проведения термодиффузии жидкостей** (Perfectionnements aux procédés de diffusion thermique des liquides) [The Standard Oil Co.]. Франц. пат. 1082874, 3.01.55 [Génie chim., 1955, 74, № 2, 59 (франц.)]

Для непрерывного разделения посредством термодиффузии бинарной жидкой смеси на две фракции, содержащие в-ва различной природы, создают непрерывный вертикальный слой жидкости между гладкими стенками из инертного теплопроводного материала, близко расположенными на одинаковом расстоянии друг от друга. В этот слой непрерывно поступает смесь жидкостей. Одна из стенок непрерывно охлаждается, а другая нагревается, что приводит к термодиффузии разделяемых в-в. Благодаря разности т-р возникает также циркуляция в-в, при которой горячая жидкость, обогащенная одним из компонентов, поднимается вверх, а холодная, обедненная этим компонентом, идет вниз. Удаление этих фракций из аппарата осуществляется с различных концов, расположенных на достаточном удалении от места ввода первоначальной смеси. Г. Мариенгоф

**36588 П. Метод и устройство для создания хорошего контакта между двумя или несколькими фазами.** (Procédé et dispositif amenant deux ou plusieurs phases en contact intime) [N. V. de Bataafsche petroleum maatschappij]. Франц. пат. 1110328, 10.02.56

Для создания хорошего контакта между несмешивающимися или частично смешивающимися жидкостями предлагается использовать вертикальный аппарат, состоящий из корпуса с внутренними пластинчатыми кольцами и вращающегося ротора, выполненного в виде вала с перпендикулярно насаженными на него дисками, которые размещаются в пространстве между кольцами. Ввод жидкостей осуществляется тангенциально по направлению вращения ротора. При этом легкая жидкость вводится снизу аппарата, а тяжелая — сверху. Верхняя и нижняя части аппарата заканчиваются отстойными камерами, отделенными от аппарата решеткой, предназначенной для предотвращения турбулизации потоков. Л. Михайловский

**36589 П. Способ и аппарат для создания тесного контакта между газом и распыляемой жидкостью с целью проведения процесса массопередачи. Аккерен** (Procédé et appareil pour l'établissement d'un contact intime entre un gaz et un liquide pulvérisé, en vue de l'extraction de constituants du gaz ou du liquide. Ackeren Joseph Van) [Koppers Co., Inc.]. Франц. пат. 1082896, 3.01.55 [Génie chim, 1955, 73, № 6, 178 (франц.)]

Аппарат состоит из последовательно расположенных зон контактирования (газа с жидкостью) и зон сепарации (жидкости от газа). Жидкость и газ в аппарате движутся противотоком. В каждой контактной зоне жидкость под давлением распыляется с помощью сопел. Аппарат обладает значительно меньшим сопротивлением, чем насадочные и барботажные колонны. Г. Мариенгоф

**36590 П. Способ непрерывного разделения многокомпонентных смесей путем сепарации с помощью растворителей** (Procédé continu pour la séparation de composants de mélanges au moins ternaires par extraction avec des solvants) [Montecatini, Soc. Gen. per l'Industria Mineraria e Chimica]. Франц. пат. 1083549, 10.01.55 [Génie chim., 1955, 74, № 3, 91 (франц.)]

Предложен метод разделения газовых смесей, состоящих из 3 и более компонентов, с помощью использования селективных р-рителей. Метод заключается в проведении абсорбции части компонентов и последующей регенерации р-рителя отпаркой. Выделяющиеся при этом газы в дальнейшем могут быть разделены ректификацией. В качестве примера рас-

смотрено разделение 4-компонентной смеси, состоящей из $C_2H_2$, $CO_2$, CO и $H_2$. В качестве р-рителя для этой смеси рекомендуется применять сложные эфиры гликоля или диметилформамид. Г. Мариенгоф

**36591 П. Обработка растворителем летучего компонента при ректификации веществ, твердых при нормальных условиях. Грот** (Solvent treatment of volatile in the fractionation of normally solid materials. Grote Henry W.), [Universal Oil Products Co.]. Пат. США 2715606, 16.08.55

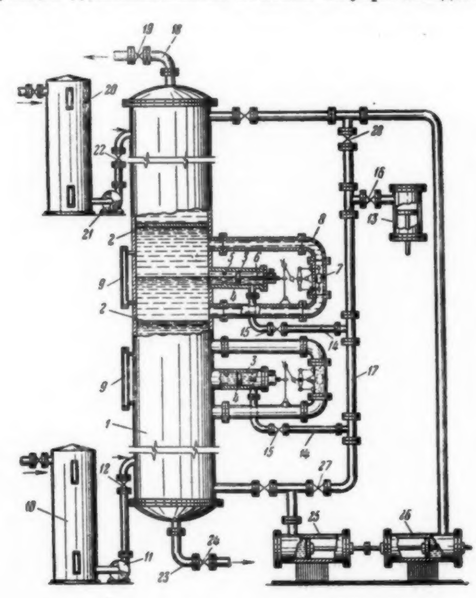
Метод разделения смесей твердых при нормальных условиях в-в путем ректификации отличается тем, что дистиллат, отбираемый в виде пара из верхней части колонны, смешивается с парами р-рителя, паровая смесь конденсируется, и более летучий компонент исходной смеси отделяется от р-рителя. В. Коган

**36592 П. Колпачковый промыватель. Хемпель** (Glockenwascher. Hempel Hubert). Пат. ФРГ 943527, 24.05.56

Для поддержания на колпачковых тарелках абсорберов определенного уровня жидкости предлагается переливное устройство, снабженное краном для регулирования расхода стекающей жидкости. Управление кранами выведено за пределы корпуса колонны. В. Коган

**36593 П. Пульсационная экстракционная колонна. Мейкок, Хартуиг** (Method and apparatus for contacting liquids by reciprocal dispersion. Maycock Russel L., Hartwig George M.) [Shell Development Co.]. Пат. США 2729550, 3.01.56

Колонна состоит из кожуха *1*, внутри которого размещен ряд тарелок *2* с отверстиями такого размера, который исключает возможность перемещения контактирующих жидкостей вследствие разности их плотностей. Между *2* к *1* присоединены цилиндры *3*, образующие дополнительные объемы. Внутри каждого *3*



перемещается поршень *4*, движение которого ограничивается упорной кольцевой перегородкой *5* и штоком *6*; положение последнего может изменяться в зависимости от уровня раздела фаз между *2* вручную или автоматически: это достигается с помощью поплавкового механизма *7*, помещенного на вертикальном участке соединительной трубы *8*. Положение уровня раздела фаз контролируется водомерными стеклами *9*. Возможны два основных способа работы колонны. I. На протяжении первой половины цикла, длящейся от $1/4$ до 5 мин., происходит подача исходной легкой жидкости (ЛЖ), содержащей экстрагируемый компонент. ЛЖ в определенном кол-ве вводится из мерника *10* насосом *11* через вентиль *12* в нижнюю часть кожуха *1*. В то же время поршень насоса *13* перемещается вниз, жидкость из правой части цилиндра *3* по трубам *14* через вентили *15* и *16* и трубу *17* перемещается к *13*, что вызывает движение *4* вправо до упора в *6* и освобождение дополнительного объема, который заполняется жидкостью из *1*. Необходимость в дополнительном объеме определяется переходом из ЛЖ экстрагируемого в-ва в тяжелый р-ритель (ТР). Одновременно происходит проталкивание ЛЖ через отверстия в *2*, ее диспергирование, массообмен между ЛЖ и ТР и расслоение жидкостей. Обработанная ЛЖ в соответствующем кол-ве выводится из *1* через трубу *18* и вентиль *19*. На протяжении второй половины цикла производится подача ТР из мерника *20* насосом *21* через вентиль *22*; при этом *12* и *19* автоматически закрываются. В то же время *13* перемещается вверх, вытесняя жидкость и заставляя *4* занять в *3* крайнее левое положение, уменьшив дополнительный объем. Одновременно происходит проталкивание ТР через отверстие в *2*, его диспергирование, массообмен между ЛЖ и ТР и расслоение жидкостей. Насыщ. ТР выводится из *1* через трубу *23* и вентиль *24*. На этом цикл завершается. II. Условия работы колонны аналогичны описанным, но пульсации жидкости осуществляются спаренными насосами *25* и *26*. При подаче ЛЖ поршни этих насосов перемещаются влево, а при подаче ТР — вправо. В этом случае *13* не работает, *16* закрыт, а вентили *27* и *28* переключаются на протяжении цикла. Эффективность описанной колонны, определяемая отношением теоретическ. числа ступеней к действительному, достигает 95%. Ю. Петровский

**36594 П. Регулирование процесса экстракции. Андерсон, Томас** (Control of solvent extraction. Anderson James A., Jr., Thomas Benjamin W.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2737469, 6.03.56

Предлагается метод регулирования при выделении из смазочных масел с высокой вязкостью фракции с низкой вязкостью при помощи экстракции (напр., фенолом). Метод основан на зависимости диэлектрич. постоянной от вязкости. Выходящий из экстрактора рафинат поступает в отгонную колонну, из которой р-ритель подают в экстрактор, а свободный от р-рителя рафинат — в сборник. Часть рафината направляется при определенной т-ре в прибор для непрерывного определения диэлектрич. постоянной. Из этого прибора подаются сигналы, при помощи которых автоматически регулируется подача р-рителя и смазочного масла в экстрактор. К. Сакодынский

**36595 П. Метод кристаллизации** (Procédé de cristallisation) [Poudreriers réunies de belgique (Soc. An.)]. Франц. пат. 1110542, 14.02.56

Предлагаемый метод ускоренной кристаллизации из р-ров основан на прохождении с большой скоростью тонкой пленки жидкости вдоль охлаждаемой или нагреваемой поверхности. Процесс может быть осуществлен в аппарате с вращающимся (400—600 об/мин) диском или сосудом в форме усеченных конуса, параболоида или сфероида или в пленочном аппарате с трубчатым теплообменником. В аппарате 1-го типа извлечение кристаллов может осуществляться декантацией, фильтрацией, центрифугированием или с помощью ножа. Метод особенно удобен для кристаллизации тринитротолуола. Л. Михайловский

**36596 П. Трубчатый реактор для проведения реакций между газами или газами и жидкостями** (Réacteur tubulaire pour réaction entre un ou plusieurs éléments sous phase gazeuse et un ou plusieurs éléments sous phase liquide) [Anglo-Iranian Oil Co. Ltd.]. Франц. пат. 1087211, 22.02.55 [Génie chim., 1955, **74**, № 3, 94 (франц.)]

Предложена конструкция трубчатого реактора, аналогичная по устройству кожухотрубным теплообменникам. Р-ция осуществляется внутри труб, где находится катализатор. В межтрубном пространстве циркулирует жидкость. Г. Мариенгоф

**36597 П. Способ и аппарат для непрерывных реакций** (Procédé et appareil pour réactions en continu) [The Lubrizol Corp.]. Франц. пат. 1086745, 15.02.55 [Génie chim., 1955, **73**, № 6, 182 (франц.)]

Описывается метод проведения непрерывных р-ций, в которых участвуют жидкие и твердые в-ва. В аппарате, где находится инертная по отношению к р-ции жидкость и твердые реагенты, осуществляется циркуляция этой жидкости. Скорость циркуляции выбирается такой, чтобы твердые реагенты находились в аппарате в псевдоожиженном состоянии и при этом были равномерно по нему распределены. После этого осуществляется ввод жидких реагентов. Продукты р-ции отбираются вместе с инертной жидкостью в таком кол-ве, чтобы не нарушить равновесие р-ции. Непрерывно вводятся в систему и твердые реагенты в кол-ве, достаточном для проведения р-ции. Инертная жидкость, отбираемая с продуктами р-ции, после регенерации возвращается в цикл. Г. Мариенгоф

**36598 П. Реакционный аппарат и способ, в частности, применимые для окисления олефинов** (Appareil de réaction et procédé, utilisables notamment pour l'oxydation des oléfines) [Chempatents, Inc.]. Франц. пат. 1087544, 24.02.55 [Génie Chim., 1955, **74**, № 3, 94 (франц.)]

Для частичного окисления олефинов в пределах т-р 150—400° применяется реакционный аппарат, в котором имеется одна или несколько труб из стали с большим содержанием Cr и очень малым содержанием Ni; в трубках помещается катализатор на Ag-основе, а снаружи они омываются охлаждающей жидкостью. Г. Мариенгоф

**36599 П. Охлаждение газообразных продуктов реакции. Бладуэрт, Коцебу** (Cooling reaction gases. Bludworth Joseph E., Kotzebue Meinhard H.) [Camille Dreyfus]. Канад. пат. 517454, 11.10.55

Описан процесс получения кислородсодержащих органич. соединений (I) путем частичного окисления углеводородов. Полученные в результате р-ции газообразные продукты (II) предварительно охлаждаются в оросительном холодильнике водой до 206°, после чего вместе с образовавшимися водяными парами расширяются в газовой турбине, охлаждаясь при этом до 60°. Образовавшийся конденсат отделяется в сепараторе, а II сжимаются центробежным компрессором с приводом от газовой турбины и поступают в абсорбер для выделения I. Б. Сумм

**36600 П. Способ проведения химических реакций в сплошной фазе псевдоожиженного слоя зернистого материала. Гарбо** (Process for chemical reactions in dense phase fluidized beds of solid particles. Garbo Paul W.) [Hydrocarbon Ressearch, Inc.]. Канад. пат. 517380, 11.10.55

Способ обеспечивает создание изотермич. режима в реакционной зоне контактного аппарата для процессов, сопровождающихся выделением или поглощением тепла и проводимых в слое псевдоожиженного катализатора, путем введения твердого инертного теплоносителя. Теплоноситель на выходе из реакционной зоны отделяется от катализатора и вновь возвращается в аппарат. Способ применим для экзо- или эндотермич. процессов конверсии углеводородов, а также процессов адсорбции. Л. Акопян

**36601 П. Способ и устройство для обработки тонкоизмельченных материалов. Стокс, Доббин** (Procédé et dispositif pour le traitement de matières solides finement divisées. Stokes Charles A., Dobbin Rollins E.) [Godfrey L. Cabot Inc.]. Франц. пат. 1081584, 21.12.54 [Génie chim., 1955, **73**, № 6, 181 (франц.)]

Обрабатываемый материал вводится в среднюю часть реакционной теплоизолированной камеры, в которой на одном конце имеется разгрузочное отверстие, а на другом — сжигается горючее. Твердое в-во увлекается горячими продуктами горения и, пройдя пространство печи, попадает в трубопровод, охлаждается вместе с газообразными продуктами горения и, наконец, отделяется от них. Так могут обрабатываться при повышенных т-рах сажа, металлич. окислы. Г. Мариенгоф

---

**См. также:** Гидродинамич. процессы: мокрая очистка газа 35337; сухая очистка газа от $H_2S$ 35339; пароструйные компрессоры 36226; фильтрующие ткани 36264; кизельгур 36265; фильтрация с применением глины 36352. Тепловые процессы: теплоизоляционные плиты 35222; выпаривание 36063, 36064; удаление накипи 36225; коэфф. теплопередачи 36226; опред. холодопроизводительности 36272. Механич. процессы: дозирование хлора 36057. Процессы массопередачи: адсорбция газов и паров 34086; сушка кирпича 35104; сушка торфа 35296; экстрактивная дистилляция 35457; адсорбция углеводородов 35459; сушка пряжи 35596; экстракция масел 36203; термодиффузия 36205; сушка солода 36247

## КОНТРОЛЬНО-ИЗМЕРИТЕЛЬНЫЕ ПРИБОРЫ. АВТОМАТИЧЕСКОЕ РЕГУЛИРОВАНИЕ

Редакторы *А. М. Дробиз, Н. Я. Феста*

**36602. Радиоактивные изотопы — новое средство для промышленных измерений. Бозоки** (Radioizotópok — az üzemi mérések új eszkozei. Bozóky László), Mérés és automat., 1956, **4**, № 2—3, 36—42 (венг.; рез. русск., нем., англ.)

Краткий обзор применения и произ-ва радиологич. измерительных приборов в ВНР. А. Дробиз

**36603. Измерение расхода и давления на производстве. Ланци** (Üzemi mennyiség- és nyomásmérések. Lánszi Zoltán), Mérés és automat., 1956, **4**, № 2-3, 48—53 (венг.; рез. русск., нем., англ.)

Приведено описание манометров, поплавковых ртутных дифманометров, кольцевых весов и хим. анализаторов для дымовых газов и даны рекомендации по монтажу и эксплуатации указанных приборов. И. Ихлов

**36604. Простой указывающий сигнализатор давления. Схюттен** (Een eenvoudige aanwijzende drukschakelaar. Schutten J.), Chem. weekbl., 1956, **52**, № 35, 654—655 (голл.)

Для сигнализации давления в лабор. условиях предлагается установка микропереключателя в манометр с трубкой Бурдона. И. Ихлов

**36605. Практический предел пульсации для расходомеров. Хед** (A practical pulsation threshold for flowmeters. Head V. P.), Trans. ASME, 1956, **78**, № 7, 1471—1476, Discuss. 1476—1479 (англ.)

При измерении пульсирующего расхода расходомерами постоянного или переменного перепада, а также расходомерами пропеллерного типа, возникает погрешность, зависящая от амплитуды, частоты и формы

кривой пульсации и от характеристики применяемого прибора. Выводится ур-ние этой погрешности. Вводится понятие интенсивности пульсации Г, как отношения разности максим. и миним. значений расхода к среднему значению этого расхода. Г = 0,1 рекомендуется в качестве предельного значения пульсации, при котором погрешностью, возникающей за ее счет, можно пренебречь. В дискуссии указывается на недостаточную математич. точность выкладок и допущений.
И. Ихлов

36606. **Применение электрических часов для суммирования расхода газа. Борсволд** (Electric timer used to totalize flow of process gas. Borsvold Herbert), Chem. Engng, 1956, 63, № 8, 228 (англ.)

В одном аппарате, по показаниям газоанализатора, поддерживалось постоянство конц-ии $CO_2$. Регулирование производилось методом открыто — закрыто, причем поступление $CO_2$ в аппарат при открытом клапане ограничивалось калиброванной диафрагмой. Включив параллельно электромагнитному клапану регулятора электрич. часы типа счетчика машинного времени, получили возможность определять суммарное время открытия клапана, а следовательно, и суммарный расход $CO_2$. Такая же система возможна и при двухпозиционном регулировании уровня для определения суммарного расхода жидкости. И. Ихлов

36607. **Прмышленное измерение температуры. Надаш, Элек** (Hömérsékletmérés. Nádas Andor, Elek István), Mérés és automat., 1956, 4, № 2-3, 62—71 (венг.; рез. русск., нем., англ.)

Обзор методов и приборов для измерения т-ры на з-дах Венгрии. А. Дробиз

36608. **Вычисление постоянной времени термометрических резервуаров. Ингриш** (Výpočet časové konstanty teploměných jimek. Ingrisch B.), Chem. průmysl, 1956, 6, № 6, 253—254 (чеш.)

36609. **Гибкая система регулирования температуры с применением передвижных регуляторов и штепсельных соединений. Фишер, Уэлш** (Flexible temperature control by use of portable controllers and plug — in connections. Fisher R. V., Welch A. F.), ISA Journal, 1956, 3, № 10, 422—425, 429 (англ.)

В исследовательском отделе фирмы General Motors для повышения надежности работы автоматич. регуляторов т-ры печей применена следующая система. Все термопары, установленные в печах, дублированы, и посредством штепсельных соединений поврежденная термопара легко может быть заменена резервной. В случае необходимости выключения регулятора для его ремонта к щиту подносят переносный регулятор, который посредством штепсельных соединений включается вместо основного. Аналогичным образом может быть включен переносный программный регулятор.
И. Ихлов

36610. **Замечания к статье: Требге «Повышение рентабельности с помощью улучшения техники измерения величины pH». Швабе** (Stellungnahme zum Beitrag «Steigerung der Rentabilität durch Modernisierung der pH-Meßtechnik» von E. Trebge. Schwabe Kurt), Chem. Technik, 1956, 8, № 8, 495 (нем.)

Отмечается влияние сопротивления и толщины мембраны стеклянных электродов на точность измерения величины pH и постоянство электродных характеристик. Указывается, что основой точного измерения величины pH является не применение ламповых усилителей и ламповых вольтметров постоянного тока, а выбор удовлетворительных характеристик электродов. См. РЖХим, 1956, 73886. М. Людмирский

36611. **Программные клапаны.**— (Timer valves.—), Automation, 1956, 3, № 9, 106 (англ.)

Фирма Automatic Controls Corp. выпустила электромагнитные клапаны со встроенным таймером, которые автоматически открываются и закрываются по заранее установленной программе. Клапаны выпускаются с условным диаметром от $^3/_8''$ и работают от сети переменного тока напряжением 220 или 110 *в*. Электромагнит и задающее устройство клапана помещены в водонепроницаемый корпус. И. Ихлов

36612. **Переключающие клапаны** (Directional valves.—), Automadion, 1956, 3, № 9, 108—109 (англ.)

Фирма Vickers Inc. выпускает 2 типа электромагнитных клапанов (К) для применения в линиях промышленных маслогидравлич. систем. 4-ходовой К типа DC-5 использует, в качестве вспомогательной, энергию протекающей через него среды и выпускается для труб с условным диам. $^3/_4''$ и $1^1/_4''$. К типа DG-4 работает непосредственно от электромагнита и выпускается как 2-ходовым, так и 4-ходовым для труб с условным диам. $^1/_4''$ и $1^3/_8''$. К снабжены ручным байпасом и не требуют отдельной клеммной коробки. И. Ихлов

36613. **Дистанционное управление** (Positioning control.—), Automation, 1956, 3, № 9, 116 (англ.)

Для дистанционного управления положением регулирующих органов фирмой Sparks-Withington Co. разработана электрич. система, применяющая поляризованные сигналы постоянного тока с панели управления. На этой же панели получают ответный сигнал о выполнении поданной команды. При применении соответствующих датчиков эту систему можно применять и для цели телеуправления. И. Ихлов

36614. **Газонепроницаемый выключатель. Цагань** (Plynotesný spínač. Cagáň Jozef), Chem. průmysl, 1956, 6, № 3, 123 (словац.)

Описана конструкция выключателя тока, защищенного от действия коррозии. Управление механизмом выключателя, размещенным в герметичном корпусе, осуществляется через резиновую мембрану. Е. С.

36615. **Непрерывное регулирование электрического обогрева пресс-форм. Матейичек, Пайл, Кунц** (Plynulá regulace elektrického vytápění lisovacích forem. Matějíček A., Pajl Z., Kunc K.), Chem. průmysl, 1956, 6, № 9, 380—381 (чеш.)

36616. **Разделение воды и нефти. Кемпбелл** (Elements of field processing. 20. What you ought to know about separation of oil and water. Campbell John M.), Oil and Gas J., 1956, 54, № 78, 109, 112 (англ.)

Приводятся 3 схемы сепаратора для разделения воды и нефти с применением регуляторов давления прямого действия, которыми поддерживаются уровни воды и нефти. **И. Ихлов**

36617. **Проблема автоматизации в промышленности строительных материалов. Андриешу, Шварц** (Problemele automatizării în industria materialelor de construcţii. Andrieşu I., Schwartz M.), Ind. construcţiilor şi mater. constr., 1956, 7, № 7, 430—436, (рум.; рез. русск., нем.)

Приведена классификация систем автоматизации и некоторые соображения, которые необходимо учитывать при введении автоматизации. Рассмотрены критерии, которые являются определяющими при выборе характеристик автоматики, а также влияние автоматизации на проектирование технологич. установок.
И. Смирнова

36618 К. **Автоматический контроль состава промышленных газов. Блашук** (Automatyczna kontrola składu gazów przemysłowqch. Błaszczuk Aleksander. Warszawa, Panstw. Wydawn. Techn., 1956, 212 s., il. 19.70 zł (польск.)

36619 К. **Контрольно-измерительная аппаратура в промышленности** (Aparatura kontrolna i pomiarowa w przemyśle. Warszawa, Państw. Wydawn. Techn., 1956, 247, 1 nlb. s., il., 24 zł.) (польск.)

**36620 П. Сигнализатор уровня ожиженного газа в сосуде. Бонда** (Avertisseur contrôleur du niveau d'un gaz liquéfié dans un récipient. Bondat Albert-Jules). Франц. пат. 1107690, 4.01.56

Патентуется конструкция поплавкового сигнализатора уровня ожиженного газа в баллоне. При снижении уровня ниже заданного значения поплавок перемещает золотниковое устройство в положение, при котором струя газа, выходящего из баллона, вызывает звучание мембраны. З. Хаимский

**36621 П. Поршневой манометр. Мези** (Manographe á piston. Meyzie Émile) [État français]. Франц. пат. 1108620, 16.01.56

Поршневой манометр, поршень которого воспринимает давление через мембрану и передает его пружине. Сжатие пружины измеряется электрич. методами. З. Хаимский

**36622 П. Манометр для указания количества летучей жидкости в контейнере** (Pressure gauge particularly for indicating the amount of volatile liquid in a container) [Bendix Aviation Corp.]. Англ. пат. 723541, 9.02.55

Для измерения объема летучей жидкости в резервуаре предлагается спец. мембранный дифманометр, плюсовой штуцер которого присоединяется к жидкостной фазе, а минусовой — к газовой фазе сосуда. Плоская противодействующая пружина дифманометра снабжена рядом упорных винтов, посредством которых можно устанавливать характер шкалы прибора. И. Ихлов

**36623 П. Счетчик для жидкости. Фор-Эрман** (Compteur pour liquide. Faure Herman Jean). Франц. пат. 1108314, 11.01.56

Предлагается счетчик (С) для измерения расхода жидкости в весовых единицах. С состоит из крыльчатки (К), расположенной внутри конуса, скользящего вдоль оси вращения К. Скорость вращения К пропорциональна скорости жидкости. Перемещая конус, можно изменять поперечное сечение и, следовательно, скорость жидкости. С можно отрегулировать на определенный уд. вес измеряемой жидкости. Температурная компенсация осуществляется за счет расширения длинной нити, намотанной на ролики и перемещающей конус. З. Хаимский

**36624 П. Влагочувствительный элемент. Джонсон, Кеббон** (Humidity-sensitive element. Johnson Robert W., Kebbon Earl R.) [Weston Electrical Instrument Corp.]. Канад. пат. 523831, 10,04.56

Предлагается конструкция влагочувствительного элемента, основанного на изменении электрич. сопротивления пленочного материала (напр., регенерированной целлюлозы) в зависимости от влажности. Ю. Скорецкий

**36625 П. Установка для дозирования различных жидкостей** (Urządzenie do dozowania wszelkiego rodzaju c'ieczy) [VEB Thüringisches Kunstfaserwerk «Wilhelm Pieck» Schwarza]. Польск. пат. 37698, 30.07.55

Предлагается конструкция объемного дозирующего устройства с поплавковым клапаном, закрывающим вход жидкости при определенном уровне ее в сосуде. З. Соловьева

**36626 П. Электролитические ячейки для расплавленных солей. Ферран** (Fused salt electrolytic cells. Ferrand Louis). Пат. США 2731412, 17.01.56

Предлагается схема автоматич. контроля и регулирования напряжения, тока и т-ры при электролизе расплавленных солей. З. Соловьева

---

**См. также:** Автоматизация в хим. анализе 34642. Оптич. пирометры 34820. Регулирование т-ры при расфасовке томатного сока. 36364. Автоматич. полярографический анализатор 34870. Измерение и регулирование pH 34831. Автоматическое титрование 34659. Применение радиоактивных изотопов в строительной технике 35176. К.-и. приборы в бумажной пром-сти 36080, 36081. Приборы, применяемые при очистке промышленных сточных вод 35269.

## ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ. САНИТАРНАЯ ТЕХНИКА

Редакторы *Н. Ф. Кононов, И. В. Саноцкий*

**36627. Значение биологического исследования для гигиены труда. Эберт** (Die Bedeutung der biologischen Forschung für die industrielle Hygiene. Ebert A.), Chem. Rundschau, 1956, **9**, № 20, 447—448 (нем.)

**36628. О классификации токсико-химических поражений глаз. Глезеров С. Я.,** Материалы по вопр. гигиены труда и клиники проф. болезней. Сб. 5. Горький, 1956, 209—224

Классификация затрудняется тем, что орган зрения состоит из разнородных по анатомо-физиологич. сущности элементов. Предложена следующая классификация поражений (П) глаз: а) П путем непосредственного соприкосновения глаза с вредными в-вами; б) токсико-хим. П сосудистого тракта; в) П хрусталика; г) П сетчатки (благодаря токсич. заболеваниям паренхиматозных органов, изменениям сосудистого тракта, спазма сосудов и др.); д) П проводникового отдела зрительного анализатора; е) П коркового отдела зрительного анализатора. Показано практич. значение классификации для ориентации в профессиональных токсико-хим. П глаз. Г. Вигдорович

**36629. Замедленная контактная реакция в качестве аналитического средства. Кёппен** (Gehemmte Kontaktreaktion als analytisches Hilfsmittel. Köppen R.), Gesändh.-Ingr, 1956, **77**, № 17-18, 282—284 (нем.)

Рекомендуют использовать замедление каталитич. процессов (напр., торможение эфирами тиофосфорной к-ты разложения $H_2O_2$ на поверхности платины) в качестве метода определения труднообнаруживаемых ядов или продуктов их расщепления. К. Никонова

**36630 Натрий.—** (Sodium.—), Nat. Safety News, 1956, **74**, № 4, 136—138, 140 (англ.)

Обзор. Физ. свойства и области применения. Правила складского и лабор. хранения и соответствующие ссылки на порядок транспортировки в частности водн. путем; принятые способы упаковки. Правила обращения и меры предосторожности, способы гашения и меры первой помощи при ожогах, способы очистки и удаления остатков. Л. Херсонская

**36631 Бериллий и гигиена труда. Кноп, Шюрман** (Beryllium und seine gewerbehygienische Bedeutung. Knop W., Schürmann D.), Metall, 1956, **10**, № 13-14, 674—677 (нем.)

Кратко описаны 3 формы Be-интоксикации: легкое лихорадочное заболевание, острая токсич. пневмония, бериллиоз. Для обеспыливания рабочих помещений рекомендовано увлажнение пола, очистка оборудования пылесосами, обработка пылящих материалов в спец. помещениях с хорошей приточно-вытяжной вентиляцией, герметизация аппаратуры. Необходима организо-

ванная очистка рабочей одежды на предприятиях, использование средств индивидуальной защиты (масок, резиновых рукавиц); профилактич. медосмотры и др. Противопоказанием к работе с Be являются заболевания легких (туберкулез, хронич. бронхит, астма), серьезные болезни органов кровообращения. Подростки к работе с Be не допускаются, женщины допускаются в исключительных случаях. К. Никонова

36632. **Реакции $NO_2$ и органических соединений в воздухе. Стивенс, Ханст, Дёрр, Скотт** (Reactions of nitrogen dioxide and organic compounds in air. Stephens Edgar R., Hanst Philip L., Doerr Robert C., Scott William E.), Industr. and Engng Chem., 1956, 48, № 9, Part 1, 1498—1504 (англ.)

Сообщается методика и результаты спектрометрич. исследования механизма, скорости и продуктов фотохим. р-ций в воздухе между $NO_2$ и углеводородами с образ ванием озона. Опыты проводились при низких конц-иях реагентов (соответствующих их содержанию в атмосфере) в реакционном пространстве с системой многократного отражения света, дающей длину пути ИК-поглощения до 430 *м*; при дуговом и Hg-источниках освещения. Предложена теория для объяснения механизма промежуточных образований озона, наблюдаемых при наличии только чистой $NO_2$ в воздухе, освещаемом солнечным светом. Ю. Скорецкий

36633. **Действие окиси углерода на орган зрения. Глезеров С. Я.,** Материалы по вопр. гигиены труда и клиники проф. болезней. Сб. 5. Горький, 1956, 155—161

Приводится описание нескольких случаев отравления CO, сопровождавшихся сужением поля зрения, снижением его остроты и потерей светоощущения. Эти явления приписываются токсич. влиянию CO, избирательно действующей на головной мозг — в частности на зрительный анализатор — и вызывающей изменения коркового отдела и папилло-макулярного пучка зрительного нерва. Г. Вигдорович

36634. **Клиника острой интоксикации хлористым метилом. Бонгард Э. М., Иванова А. Г.,** Материалы по вопр. гигиены труда и клиники проф. болезней. Сб. 5. Горький, 1956, 145—154

Обследовано состояние здоровья 84 человек, занятых на произ-ве $CH_3Cl$ (I); установлено, что начальную картину интоксикации характеризуют симптомы нарушения нервно-психич. сферы (сонливость, головная боль, головокружение, пошатывание при ходьбе) или диспептич. явления (боли в подложечной области, потеря аппетита, тошнота, рвота). Клинич. характер выраженной острой интоксикации I складывается из симптомов нарушения нервно-психич. сферы и функции внутренних органов, чаще всего печени. Психопатологич. явления при интоксикации I могут быть выражены синдромом оглушенности и делириозным. Они сочетаются с неврологич. нарушениями гипокинетич. или атактич. характера. Г. Вигдорович

36635. **Безопасное использование трихлорэтилена. Некоторые практические положения при использовании его в промышленности. Аллен** (Safe use of trichlorethylene. Some codes of practice for industrial use. Allen H.), Chem. and Process Engng, 1956, 37, № 7, 230 (англ.)

Описываются токсич. свойства трихлорэтилена при различных путях его поступления в организм. Указаны меры предосторожности при работе с ним в производственных условиях. И. Зимаков

36636. **К вопросу о контроле рабочего места на предприятиях, производящих и перерабатывающих толуилендиизоцианат. Эрлихер** (Zur Frage der Arbeitsplatzüberwachung in Toluylendiisocyanate herstellenden und verarbeitenden Betrieben. Ehrlicher H.), Zbl. Arbeitsmed. und Arbeitsschutz, 1956, 6, № 6, 138—140 (нем.)

Подробно описан колориметрич. метод определения толуилендиизоцианата (I) в воздухе рабочих помещений, позволяющий обнаруживать низкие конц-ии в-ва. Указанным методом в воздухе производственных помещений при окраске лаком, содержащим различные дериваты I, был обнаружен I в конц-ии 0,006—0,19 *мл/м*$^3$ в зависимости от применяемого препарата и условий работы. Установлено, что выделение I в воздух помещений происходит во время окраски и в течение $\sim$ 30 мин. после ее окончания. Предельно допустимая конц-ия (0,1 *мл/м*$^3$), предложенная американскими авторами на основании эксперим. исследований, требует проверки. К. Никонова

36637. **Предосторожности при обращении с ядовитыми аэрозолями. Херст** (Safeguards with poisonous sprays. Hurst F.), N. Z. J., Agric., 1956, 92, № 5, 439, 441—442 (англ.)

Исходя из высокой ядовитости инсектофунгицидов (И) для животных организмов, подчеркивается необходимость предварительного исследования физ.-хим. и токсикологич. свойств вновь вводимых И (определение острого и хронич. действия на разные виды животных, — распределение, превращение и выделение), а также возможности накопления их в продуктах животного происхождения при кормлении скота кормом, содержащим остаточные ядовитые загрязнения. Приводятся принятые в США предельно допустимые конц-ии И в пищевых продуктах (в частях на 1 млн.): алдрин 0,1, бензол-гексахлорид 5, линдан (γ-изомер) 10, каптан 20, хлордан 0,3, DDT, DDD 7, диалдрин 0,1, фербам 7, арсенат свинца 3,5, никотин 2, паратион 1, токсафен 7, цинеб 7, цирам 7. Рекомендация к применению какого-либо И должна исходить не только из его эффективности, но учитывать также кол-ва И, остающихся на с.-х. культурах в уборочное время, и возможность их вредного действия на потребителя. Н. Кулагина

36638. **Контактный дерматит, вызванный веществами, добавляемыми к смазочным маслам. Йорт, Бродтхаген** (Contact dermatitis from lubricating oil additives. Hjorth Niels, Brodthagen Holger), Acta derm.-venerol., 1956, 36, № 3, 146—149 (англ.; рез. франц., нем., исп.)

Описано 2 случая экземоподобного дерматита, развившегося при контакте со смазочными материалами. С. Долина

36639. **Вредные химикалии в часовой промышленности. Коль** (Unverträgliche Chemikalien in der Uhrenindustrie. Kohl Wilfried), Neue Uhrmacher-Ztg, 1956, 10, № 9, 29 (нем.)

Перечислены применяемые вредные химикалии, указаны меры предосторожности и возможность замены некоторых в-в менее вредными соединениями, напр., бензола и трихлорэтилена — ксилолом или толуолом. Л. Херсонская

36640. **Опасности, связанные с работой осадительных ванн [в производстве целлюлозы]. Кноп** (Gefährliche Spinnbäder. Knop W.), Zbl. Arbeitsmed. und Arbeitsschutz, 1956, 6, № 9, 205—207 (нем.)

Отмечены опасности и указаны предохранительные мероприятия. К. Никонова

36641. **«Щелочный закон» и обязанности санитарных инспекторов. Деймон** (The alkali act and the work of the alkali inspectors. Symposium on clean air. Damon W. A.), Roy. Soc. Promot. Health J., 1956, 76, № 9, 566—574, discuss. 574—575 (англ.)

Изложены результаты работы конференции санитарных инспекторов, состоявшейся в 1956 г. в Блекпуле (Англия). Под действие «щел. закона» 1863 г. (видоизмененного в 1906 г. с последними дополнениями в 1950 г.) подпадают 1794 произ-ва Англии и Уэлса

и 116 произ-в в Шотландии. Приводятся данные об организации инспектуры. Сообщаются правила сооружения и эксплуатации предприятий, служащих источниками загрязнений атмосферы, а также нормы предельных выбросов загрязнителей. Ю. Скорецкий

36642. **Отсос газов в промышленности. Мюрман** (Absaugung in Industriebetrieben. Mürmann H.), Heiz., Lüft., Haustechn., 1956, **7**, № 11, 187—190 (нем.)

Приводятся данные для расчетов и конструирования различных устройств и систем, применяемых в промышленных предприятиях для отсоса газов, содержащих примеси токсичных в-в. Даются таблицы скоростей воздуха в зависимости от содержания в нем примесей, указания по подбору вентиляторов, пылеосадителей и т. д. Приводятся описания и фотографии действующих установок. Я. Дозорец

36643. **Обработка динасовых кирпичей для устранения пылеобразования. Клайн, Блум** (Treated silica brick eliminates dust. Cline C. E., Bloom R. A.), Iron Age, 1956, **178**, № 8, 100—101 (англ.)

Пыль, образующаяся при перевозке и укладке динасовых кирпичей, применяемых для футеровки электродуговых и мартеновских печей, является причиной силикоза. Для устранения пылеобразования кирпичи обрабатываются водн. р-ром лигносульфоната аммония. Образующаяся на поверхности кирпичей смолистая пленка препятствует образованию частиц пыли. Б. Левман

36644. **Скорость растекания пены. Идзуми, Сакураи** (消火空氣泡の被覆速度について・泉富雄，櫻井高景），工業化學雜誌， Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Sec., 1955, 58, № 11, 846—850 (япон.)

Пена сложного состава из продуктов распада белковых в-в применялась для тушения слоя бензина на воде при различных скоростях дутья; при этом исследованы факторы, влияющие на эффективность растекания пены.

Chem. Abstrs, 1956, **50**, 12481. K. Inouye

36645. **Несчастные случаи в промышленности из-за электростатических зарядов. Хазе, Мейер** (Schadensfälle in der Industrie durch elektrostatische Aufladungen und praktische Maßnahmen zu deren Behebung. Haase, Meyer), Gummi und Asbest, 1956, **9**, № 7, 388—394 (нем.)

Для предупреждения пожаров, шоков и других несчастных случаев, вызываемых электростатич. зарядами, рекомендуется заземление оборудования, применение электропроводящих полов и пр. Относительная влажность воздуха должна быть 60—70%. Для снятия зарядов используются установки из ионизаторов (игольчатых высокочастотных, радиоактивных, распылительных). С целью выбора способа защиты следует измерять возникающее напряжение — для этой цели применяется прибор Швенкхагена с вращающимся модулятором поля и статометр Хазе. М. Монастырская

36646. **К предупреждению взрывов ацетилена. Эберт** (Zur Verhütung von Azetylenexplosionen. Ebert A.), Explosivstoffe, 1956, **4**, № 11, 245—248 (нем.)

Описываются свойства ацетилена и меры для предупреждения его взрывного разложения. Я. Дозорец

36647. **Подсоленные напитки при жаре. Фрейтаг** (Salzhaltige Getränke bei Hitze. Freitag Rudolf), Wärme-Lüft.- und Gesundheitstechn., 1956, **8**, № 10, 283—284 (нем.)

Для предотвращения перегревов у рабочих, подвергающихся интенсивному воздействию лучистого тепла, рекомендуется употреблять подсоленные напитки, компенсирующие потерю жидкости и солей, выделяющихся с потом, а также ограничивать содержание белка в пище. К. Никонова

---

36648 К. **Химически вредные вещества в промышленности. Сборник. Ред. Лазарев Н. В. Т. 2. Неорганические и металлорганические соединения. Перев. с русс.** (Szkodliwe substancje w przemyśle. Praca zbiorowa. Red. Łazariew N. W. T. 2. Zwiazki nieorganiczne i metaloorganiczne. Tłum. z. ros. Warszawa, Państw. Wydawn. Techn., 1956, 501, 1 nlb s., 54 zł.) (польск.)

36649 К. **Охрана здоровья в лакокрасочной промышленности. Хыбовский** (Ochrona zdrowia pracownika w przemyśle farb i lakierów. Chybowski Zygmunt. Warszawa, Państw. Wydawn. Techn., 1956, 65, 2 nlb. s., 5 zł.) (польск.)

---

36650 Д. **Гигиеническая характеристика производственной пыли ускорителей вулканизации (тиурама, каптакса). Каспаров А. А.** Автореф. дисс. канд. мед. н., 1-й Моск. мед. ин-т, М., 1956

---

36651 П. **Способ измерения запыленности газа. Цреннер** (Verfahren zur Messung des Staubgehaltes eines Gases. Zrenner Franz) [Hauptverwaltung der Bergbau-Berufsgenossenschaft]. Пат. ФРГ 880958, 25.06.53 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 32, 7517—7518 (нем.)].

Метод основан на эффекте Тиндаля. При помощи фотоэлемента измеряется сила света отраженного луча, направленного на запыленный газ. Я. Дозорец

36652 П. **Прибор для дезодорации или дезинфекции воздуха. Бенчетти** (Apparat til desodorisering eller desinfertion af luft. Bencetti Ernest) [Firmaet Bruckbauer & Cötz]. Дат. пат. 80568, 20.02.56

Прибор состоит из стеклянной круглой колбы, содержащей дезодорант (Д) или дезинфицирующий агент и снабженной электронагревателем. К колбе над уровнем Д припаяны 2 стеклянных сопла, к отверстиям которых подведены концы стеклянных трубок, погруженных в Д. При включении нагревателя пары жидкого Д, выходя из сопел, эжектируют Д через трубки. В случае твердого Д эжекторы заменены широким патрубком, через который пары сублимированного Д поступают в атмосферу помещения. К. Герцфельд

36653 П. **Брандспойт для образования тумана. Вильсон, Краулик** (Self-sustaining fog nozzle. Wilson Sam R., Kraulik George), Канад. пат. 511477, 5.04.55

Патентуется противопожарное защитное приспособление, состоящее из сопла, оборудованного штуцерами для подвода необходимого для распыления воды сжатого воздуха и присоединения снабжаемой воздухом противогазовой маски. Я. Зельцер

36654 П. **Огнетушитель. Смай** (Fire extinguishing apparatus. Smye Arthur) [Pyrene Manufacturing Co. of Canada, Ltd]. Канад. пат. 513170, 24.05.55

Портативный жидкостной огнетушитель состоит из баллона и разрядной головки, снабженной устройством, контролирующим разрядку огнетушителя. И. Лекае

36655 П. **Метод предупреждения взрывов при паровой сушке и обработке древесины. Хадсон** (Verfahren zur Vermeidung von Explosionsgefahren bei der Dampftrocknung und konservierenden Behandlung von Holz. Hudson Monie Sanders). Пат. ФРГ 942717, 9.05.56

Сушка и пропитка древесины заключается в обработке ее в котле парами органич. соединений, образующих с воздухом взрывоопасные смеси. После нагрева содержимое котла подвергается вакуумированию,

вследствие чего из древесины удаляется влага. По окончании вакуумирования, во избежание образования взрывоопасных смесей, перед сообщением котла с воздухом в котел подается водяной пар в таком кол-ве, чтобы парц. давление его в паро-воздушной смеси было по крайней мере равным парц. давлению паров органич. соединений. Я. Дозорец

**См. также:** Отравления и борьба с ними: CO 10429, NO 34721Бх, $Cl_2$ 36569; $H_2S$ 10426Бх; 11658Бх; прочие 11422Бх, 11423Бх, 11634Бх, 11651Бх, 11661Бх. Борьба с запыленностью: улавливание пыли 35359; определение запыленности 35337, 36519, 36618. Пожары и взрывы: борьба со взрывами 35673; самовозгорание углей 35291

# АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

## G



## H

## K



## L

---

## УКАЗАТЕЛЬ ДЕРЖАТЕЛЕЙ ПАТЕНТОВ

1—
niki
Kai-
Co.
556
eum
441,
922,
aat-
tuut
nfa-
172,
Ra-
orp.
orp.
he
129,
Corp.
561,
actu-
G.
457,
hoto-
755
527,
ssoc.
5359
Coal
Co.
35162
chuk-
0
Bel-
95
o. of
Inc.
Che-
rke
. H.
. für
34943
5521,

---

Технический редактор *Т. П. Поленова*

Подписано к печати 6.VII 1957 г. Тираж 4575 Формат бумаги 84×108[1]/[16]. Зак. 1635
Печ. л. 52,07 Бум. л. 15[7]/[8] Уч.-изд. 95,60

2-я типография Издательства Академии наук СССР. Москва, Шубинский пер., д. 10

**Цена 28 р. 80 к.**